



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 02709

(22) A bejelentés napja: 1995. 09. 15.

(30) Elsőbbségi adatok:

94/11050 1994. 09. 16. FR

(40) A közzététel napja: 1997. 10. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2001. 08. 28.

(11) Lajstromszám:

219 805 B

(51) Int. Cl.⁷

C 07 C 51/285

C 07 C 51/27

(72) Feltalálók:

Dos Santos, Emmanuel, Feyzin (FR)

Metivier, Pascal, Ste. Foy les Lyon (FR)

(73) Szabadalmas:

Rhone Poulenc Chimie, Courbevoie (FR)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Eljárás mono- és dikarbonsavak előállítására telítetlen zsírsavakból
és/vagy származékaikból**

KIVONAT

Eljárás mono- és dikarbonsavak előállítására telítetlen zsírsavakból és/vagy származékaikból, amelyre jellemző, hogy a következő lépésekből áll:

– az első lépésben egy telítetlen zsírsavat oxidálnak sav és/vagy észter formájában hidrogén-peroxiddal, fém-oxid vagy egy karbonsav jelenlétében, amely utóbbi mellett adott esetben egy ruténiumtartalmú katalizátort is használnak,

– a következő lépésben az előző lépés reakcióközegét salétromsavval reagáltatják vanádiumtartalmú katalizátor jelenlétében és adott esetben egy kokatalizátort is használnak,

– végül a mono- és dikarbonsavakat kinyerik.

Az eljárás egy- és kétértékű telített savak előállítására használható telítetlen zsírsavakból, például olajsavból vagy olajokból és zsírokból.

A találmány tárgya eljárás mono- és dikarbonsavak előállítására telítetlen zsírsavakból és/vagy származékaikból.

Pontosabban a találmány alifás egy- és többértékű karbonsavak előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik telítetlen zsírsavakból, amelyek lehetnek sav vagy észter formában, közelebbről triglicerid formában.

Több eljárás is ismert karbonsavak előállítására telítetlen zsírsavakból.

Egy viszonylag régebbi eljárás, amelyet az US-A-2,773,095 számú szabadalmi leírás ismertet, abból áll, hogy telítetlen zsírsavakat oxidálnak úgy, hogy az oxidációt híg salétromsavval nyomás alatt végzik. Az olajsav oxidálásával pelargonsavat és azelainsavat állítanak elő. Az US-A-2,773,095 számú szabadalmi leírás szerint végzett reakció szelektivitása azonban rossz, túloxidációt lehet megfigyelni, amelynek során rövidebb szénláncú mono- és dikarbonsavak keletkeznek.

Ismert ezenkívül az US-2,865,937 számú szabadalmi leírás, amely mono- és dikarbonsavak előállítását írja le telítetlen zsírsavakból, pontosabban olajsavból kiindulva úgy, hogy a kiindulási anyagot ózonolízissel felhasítják, majd oxidálóbontást végeznek. Az ilyen típusú eljárás fő hátránya rendkívül magas költsége az ózon felhasználása miatt.

Egy másik szintén költséges eljárást ismertetnek az FR-A-2,101,729 számú szabadalmi leírásban. Az egyik előállítási példában olajsav oxidálását említik hidrogén-peroxiddal, amelyet kénsavas hidrolízis követ, ezután oldószeres elválasztást végeznek, majd egy másik oxidációs lépés perkarbonsavval, fémionok jelenlétében. Azonkívül, hogy nagyon nagy a lépések száma, fontos megjegyezni a felhasznált reagens költséget is.

Egyik említett eljárás sem kielégítő, mert ipari méretekben nehezen megvalósítható vagy a rossz reakciókitermelés vagy gazdasági okok miatt.

A találmány célja olyan eljárás kidolgozása, amely mentes az ismertetett hátrányoktól.

A találmány szerinti eljárással ez a célkitűzés megvalósítható. A találmány tárgya tehát eljárás mono- és dikarbonsavak előállítására telítetlen zsírsavakból és/vagy származékaikból, amelyre jellemző, hogy a következő lépésekből áll:

– az első lépésben egy telítetlen zsírsavat oxidálunk sav és/vagy észter formájában hidrogén-peroxiddal, fém-oxid vagy egy karbonsav jelenlétében, amely utóbbi mellett adott esetben egy ruténiumtartalmú katalizátort is használunk,

– a következő lépésben az előző lépés reakcióközegét salétromsavval reagáltatjuk vanádiumtartalmú katalizátor jelenlétében és adott esetben egy kokatalizátort is használunk,

– végül a mono- és dikarbonsavakat kinyerjük.

A találmány szerinti eljárás tartalmaz tehát egy első oxidációs műveletet, amelyet a kiindulási vegyületen végzünk, és így a hidrogén-peroxid-szükségletet korlátozzuk, ebben a lépésben egy olyan intermedier terméket kapunk, amelyben a kettős kötések epoxihiddá és/vagy két szomszédos hidroxilcsoporttá oxidálódnak.

Az intermedier vegyület elválasztása nélkül végzük a következő hasítólépést és oxidációs hidrolízis-

lépést, amelyet salétromsavval végzünk, és így a kívánt mono- és dikarbonsavakhoz jutunk.

A találmány szerinti eljárás különösen előnyös, mert a kívánt savakat jó reakciószelektivitással kapjuk meg.

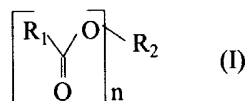
Ezenkívül a reagens költsége teljes mértékben lehetővé teszi az ipari megvalósítást.

Végül az eljárás további nem elhanyagolható előnye, hogy nemcsak telítetlen zsírsavakkal, például olajsavval, hanem a telítetlen zsírsavak trigliceridszármazékaival is elvégezhető, ezáltal közvetlenül az ezeket tartalmazó olajokból vagy zsirokból lehet kiindulni.

A találmány szerinti eljárással tehát felértékelődnek az olajok, például a repce- és napraforgóolaj, amelyek nagy mennyiségben találhatók a piacon.

A találmány szerinti eljárás minden olyan zsírsavnál alkalmazható, amely legalább egy kettős kötést tartalmaz.

Az ilyen zsírsavat az (I) általános képlettel ábrázolhatjuk



ahol

n értéke 1, 2 vagy 3,

R¹ jelentése 4–40 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkenil- vagy alkadienilcsoport,

R² jelentése a következő:

– ha n értéke 1, R² jelentése hidrogénatom vagy adott esetben egy vagy több hidroxilcsoportot tartalmazó 1–6 szénatomos alkilcsoport,

– ha n értéke 2, R² jelentése adott esetben egy vagy több hidroxilcsoportot tartalmazó 1–6 szénatomos alkilén- vagy alkenilén-csoport,

– ha n értéke 3, R² jelentése 1,2,3-propán-triil-csoport.

Az előnyösen felhasznált vegyületek olyan (I) általános képletű vegyületek, ahol

R¹ jelentése 6–22 szénatomos, 1–5, előnyösen 1–3 kettős kötést tartalmazó alkenilcsoport, és

R² jelentése hidrogénatom vagy adott esetben 1–2 hidroxilcsoportot tartalmazó 1–4 szénatomos alkilcsoport, amikor n értéke 1; amikor n értéke 2, akkor adott esetben egy hidroxilcsoportot tartalmazó di- etilén- vagy propilén-csoport; és amikor n értéke 3, akkor 1,2,3-propán-triil-csoport.

A telítetlen zsírsavak közül példaként a következőket említhetjük: egyetlen kettős kötést tartalmazó telítetlen zsírsavak, így linderinsav, mirisztóleinsav, palmitoleinsav, olajsav, petroszelénsav, döglsinsav, gadoleinsav, erukasav; két kettős kötést tartalmazó telítetlen zsírsavak, így linolsav; három kettős kötést tartalmazó telítetlen zsírsavak, például a linolénsav; több mint négy kettős kötést tartalmazó telítetlen zsírsavak, például izánsav, sztearodonsav, arachidonsav, hipanodonsav; hidroxilcsoportot tartalmazó telítetlen zsírsavak, például ricinoleinsav, valamint az említett savak keverékei.

Az említett savak közül előnyösen a következő zsírsavakat alkalmazzuk: palmitoleinsav, olajsav, petroszelénsav, erukasav, linolsav, linolénsav, ricinoleinsav.

Természetes zsírsavforrást jelentenek az olajok és a zsírok.

Tulajdonképpen a találmány szerinti eljárás azért is különösen előnyös, mert lehetővé teszi, hogy természetes olajokból és zsírokból induljunk ki, amelyek glicerin-észterek. Ezek zsírsav-trigliceridek elegyét tartalmazzák általában telített zsírsavakkal keverve.

Az állati eredetű kiindulási anyagok közül példaként a következőket sorolhatjuk fel: cetolaj, delfinolaj, bálnaolaj, fókaolaj, szardíniaolaj, heringolaj, cápaolaj, csukamájolaj, marhalábolaj, marha-, sertés-, ló-, juhzsírok (-faggyúk).

A növényi eredetű kiindulásianyag-források közül a következőket említjük: repceolaj, napraforgóolaj, mogoróolaj, olívaolaj, dióolaj, kukoricaolaj, szójaolaj, lenolaj, kenderolaj, szőlőmagolaj, koproolaj, pálmaolaj, gyapotmagolaj, babasszuolaj, jojobaolaj, szezámolaj, ricinusolaj.

A találmány szerinti eljárásban előnyösen a következő olajokat alkalmazzuk: repceolaj, napraforgóolaj, szójaolaj, lenolaj, ricinusolaj.

Az említett savak megfelelő észtereiből is kiindulhatunk, főként a metil-, etil- és propil-észterekből, külön megemlíthetjük az olajok metanolízisének termékeit, különösen előnyösen a repceolajokból származó ilyen termékeket.

A leírásunkban a „telítetlen zsírsav” kifejezést általános értelemben használjuk, így jelöljük nemcsak a telítetlen zsírsavakat, hanem azok keverékét, valamint észtereiket vagy trigliceridjeiket is.

A találmány szerinti eljárásban a telítetlen szubsztrátumot hidrogén-peroxiddal oxidáljuk.

A találmány szerinti eljárásban a hidrogén-peroxidot alkalmazhatjuk vizes oldat formájában.

A hidrogén-peroxid vizes oldatának koncentrációja általában legalább 20 tömeg%, előnyösen 20–70 tömeg% H_2O_2 -ot tartalmaz.

A felhasznált hidrogén-peroxid mennyisége függ a kiindulási anyagban jelen lévő oxidálendő kettős kötések számától. Általában sztöchiometriai mennyiséget alkalmazunk vagy felesleget, amely lehet 0–50%-os, előnyösen 1–20%.

A találmány szerinti eljárás első lépését több változatban végezhetjük, ezek között az a különbség, hogy mit használunk a hidrogén-peroxidon kívül.

A találmány egyik megvalósítási módja szerint a hidrogén-peroxidhoz karbonsavat adagolunk, és így lehetővé tesszük egy persav in situ kialakulását.

A felhasználható karbonsavak lehetnek mono- vagy polikarbonsavak. Ezek olyan vegyületek, amelyek nem tartalmaznak telítetlenséget.

Ezeket a vegyületeket a (II) általános képlettel ábrázolhatjuk



ahol

R^3 jelentése 1–22 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely telített, egyenes vagy elágazó szénláncú aciklusos alifás csoport, vagy egy monociklusos vagy policiklusos telített cikloalifás csoport.

Az R^3 csoport tartalmazhat egy másik COOH csoportot is. Tartalmazhat ezenkívül egyéb szubsztituen-

seket, például alkoxicsoportot vagy halogénatomot, amennyiben ezek nem vesznek részt a reakcióban.

R^3 előnyös jelentése 1–22 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, vagy 5–7 szénatomos cikloalkilcsoport.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható karbonsavak közül példaként a következőket említjük: alifás monokarbonsavak, például hangyasav, ecetsav, propionsav, vajsav, valeriánsav, hexánsav; az alifás dikarbonsavak közül megemlíthetjük a borostyánkősavat, az adipinsavat; a cikloalifás savak közül használhatunk ciklopentánkarbonsavat, ciklohexánkarbonsavat.

Az említett karbonsavak közül előnyösen telített alifás karbonsavat alkalmazunk, előnyös a hangyasav vagy az ecetsav.

Előnyösen használhatunk olyan karbonsavat is, amely a találmány szerinti eljárás során keletkezett termékek között van, ezek közül példaként a pelargon-savat, az azelainsavat és a sztearinsavat említjük. A találmány keretén belül maradunk, ha közvetlenül egy perkarbonsavat használunk ahelyett, hogy azt in situ állítanánk elő, vagy akkor is, ha egy olyan karbonsavprekurzort használunk, amelyből az oxidáló reakciókörülmények között egy karbonsav keletkezik.

A felhasznált karbonsav mennyisége tág határok között változhat, katalitikus mennyiség és sztöchiometriai mennyiség közötti lehet.

Pontosabban a hidrogén-peroxid és a karbonsav molaránya 10 és 500%, előnyösen 10 és 40% között változik.

A találmány egyik módosított változata szerint úgy is eljárhatunk, hogy a telítetlen zsírsavak oxidációját hidrogén-peroxiddal végezzük karbonsav és egy ruténiumtartalmú katalizátor jelenlétében.

Katalizátorként bármely ruténiumvegyület felhasználható.

A találmány szerinti eljárásban katalizátorként felhasználó vegyületek közül példaként a következőket említhetjük: ruténium(III)-klorid, ruténium(IV)-klorid, ruténium-pentafluorid, ruténium(II)-oxid, ruténium(IV)-oxid, ammóniás ruténium-oxi-klorid [$Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 5H_2O$], ruténium-acetát.

Ruténiumtartalmú katalizátorként előnyösen ruténium(III)-kloridot használunk.

A felhasznált ruténiumtartalmú katalizátor mennyisége a hidrogén-peroxid és a katalizátor tömegarányában kifejezve előnyösen 1 és 35%, különösen előnyösen 3 és 10% közötti.

A találmány szerinti eljárás első lépéseként elvégzett oxidáció egy másik megvalósítási módja szerint úgy járunk el, hogy a telítetlen zsírsav oxidálását hidrogén-peroxiddal végezzük, az elemek periódusos rendszerében a (VI.A.) csoportba tartozó fémet tartalmazó katalizátor jelenlétében.

Az elemek meghatározására lásd az elemek periódusos osztályozását, amely a Francia Kémiai Társaság hivatalos lapjának első számában 1966-ban jelent meg (Bulletin de la Société Chimique de France).

Előnyösen volfrám- és/vagy molibdéntartalmú katalizátort használunk.

Katalizátorként előnyösen egy, a következők közül választott vegyületet alkalmazunk: volfrámsav, foszfovolfrámsav, molibdénsav, foszfo-molibdénsav.

A katalizátor tehát előnyösen sav alakú. Kiindulhatunk közvetlenül az említett vegyületekből vagy előállítjuk ezeket in situ oxidjaikból vagy sóikból.

A molibdéntartalmú katalizátorok közül példaként a következőket említhetjük:

- molibdén-halogenidek, például molibdén-hexafluorid, molibdén-tri-, -tetra- vagy -pentaklorid, molibdén-di-, -tri- vagy -tetrabromid;
- molibdén-hidroxidok: $\text{MO}(\text{OH})_3$, $\text{MoO}(\text{OH})_3$ vagy $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; vagy
- molibdén-oxidok, például molibdén-dioxid, -trioxid, -pentaoxid vagy -szeszkvioxid;
- molibdén-oxi-halogenidek, például molibdén-oxi-difluorid vagy -oxi-tetrafluorid, molibdén-oxi-diklorid, -oxi-triklorid, -oxi-tetraklorid, -oxi-pentaklorid, molibdénsavas oxi-klorid, molibdén-oxi-dibromid;
- molibdén-metafoszfát;
- ammónium-foszfo-molibdát;
- ammónium-molibdát.

A volfrámtartalmú katalizátorok közül előnyösen a következőket használhatjuk:

- volfrám-halogenidek, például volfrám-hexafluorid, volfrám-di-, -tetra-, -penta- vagy -hexaklorid, volfrám-di-, -penta- vagy -hexabromid,
- volfrám-oxidok, például volfrám-dioxid-, -trioxid, -pentaoxid vagy szeszkvioxid,
- volfrám-oxi-halogenidek, például volfrám-oxi-tetrafluorid, volfrám-oxi-diklorid, -oxi-tetraklorid vagy volfrám-oxi-dibromid, -oxi-tetrabromid,
- volfrám-metafoszfát,
- ammónium-volframát,
- ammónium-foszfo-volframát.

A volfrám- és/vagy molibdéntartalmú katalizátor felhasznált mennyisége a hidrogén-peroxid és a katalizátor tömegarányában kifejezve előnyösen 1–35%, különösen előnyösen 3–10% közötti.

A katalizátor sav formában akkor képződik, amikor az említett vegyületekből indulunk ki és kis mennyiségű erős savat adunk hozzá.

Erős savon a találmány értelmében olyan savat értünk, amelynek pKa-értéke vízben $< -0,1$, előnyösen $< -1,0$.

A pKa-t a sav/bázis pár ionos disszociációs állapotjaként definiáljuk, amikor oldószerként vizet használunk.

Az erős savak közül megemlíthetjük az adott esetben halogénezett oxisavakat, például a salétromsavat, kénsavat, pirokénsavat, foszforsavat, polifoszforsavakat, perklórsavat, halogén-szulfonsavakat, például a fluor-szulfonsavat, a klór-szulfonsavat vagy trifluor-metánszulfonsavat, a metánszulfonsavat, az etánszulfonsavat, az etándiszulfonsavat, a benzolszulfonsavat, a benzoldiszulfonsavakat, a toluolszulfonsavakat, a naftalinszulfonsavakat és a naftalindiszulfonsavakat.

Az említett savak közül különösen előnyös a salétromsav, a kénsav vagy a foszforsav.

A felhasznált erős sav mennyisége az erős sav és a hidrogén-peroxid tömegarányában kifejezve előnyösen 1–50%, különösen előnyösen 5–20% közötti.

Az első oxidációs lépést előnyösen 30–100 °C, különösen 60–100 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A találmány szerinti eljárást általában atmoszferikus nyomáson végezzük, de elvégezhetjük az atmoszferikusnál nagyobb vagy kisebb nyomáson is.

Gyakorlati szempontból a találmány szerinti eljárást könnyű elvégezni. Beadagoljuk a különböző reagenseket, nincs különösebb betartandó adagolási sorrend, mindössze előnyös a hidrogén-peroxid adagolása fokozatosan, folyamatosan vagy több részletben a szubsztrátumot, vagyis a kiindulási anyagot, a karbonsavat és szükség esetén a katalizátorokat tartalmazó reakcióelegybe.

A reakció végén intermedier terméket kapunk, amelyben a kettős kötések epoxihiddá és/vagy két szomszédos hidroxilcsoporttá oxidálódtak.

A találmány szerinti eljárásban az intermedier terméket nem izoláljuk, azt közvetlenül alkalmazzuk a következő lépésben, amelyben a vegyületet felhasítjuk és oxidációs hidrolízist végzünk salétromsavval.

Olyan salétromsav vizes oldatot használunk, amelynek koncentrációja közömbös, lehet 30 és 100 tömeg/térfogat% közötti. Előnyösen azonban 40–60 tömeg/térfogat%-os salétromsavat használunk.

A salétromsavat nagy feleslegben alkalmazzuk. A salétromsav mennyisége a kiindulási anyag tömegének 2–50-szerese, előnyösen 4–10-szerese.

A salétromos oxidáció megindítására előnyös egy $\text{NO}^\oplus$ -generátort is adagolni. Tehát alkalmazhatunk egy, a következők közül választott vegyületet: nitrogén-dioxid [NO_2], salétromossavanhidrid [N_2O_3], nitrogén-peroxid [N_2O_4], nitrogén-monoxid [NO]. Abban az esetben, amikor a felsorolt szer a reakció körülményei között gáz állapotú, azt a reakcióelegyen átbuborékolgatjuk.

Használhatunk salétromossavat, nitrozil- vagy nitroz-szulfátot, vagy valamely salétromossavsót, előnyösen alkálifémsót, különösen előnyösen nátriumsót is.

Ennek a segédanyagnak a mennyisége tág határok között változhat. Előnyösen a salétromsav tömegének 0–5 tömeg%-át, különösen előnyösen 0–1 tömeg%-át alkalmazzuk ezekből a vegyületekből.

Amint már említettük, a salétromsavat valamely nádiumentartalmú katalizátor jelenlétében használjuk.

Katalizátorként valamely alábbiakban felsorolt vegyületet használhatunk:

- vanádium-halogenidek, például vanádium-tri-, -tetra- vagy -pentafluorid, vanádium-di-, -tri- vagy -tetraklorid, vanádium-tribromid,
- vanádium-oxidok, például vanádium-oxid, vanádium-dioxid, vanádium-szeszkvioxid, vanádium-pentaoxid,
- vanádium-oxi-halogenidek, főként vanádium-oxi-di- vagy -trifluorid, vanádium-oxi-mono-, -di- vagy -triklorid, vanádium-oxi-mono-, -di- vagy -tribromid,
- vanádium-szulfát,
- vanadil-szulfát,

- alkálifém- vagy ammónium-vanadátok, orto-, meta- vagy piro-formában,
- vanadil-acetil-acetonát.

Az említett felsorolás nem korlátozó jellegű, vanádiumtartalmú kettős sókat is használhatunk például.

Az említett vegyületek közül előnyös katalizátorok az ammónium-vanadátok.

A felhasznált vanádiumtartalmú katalizátor mennyisége a katalizátor HVO_3 -ban kifejezett tömege és a salétromsavtömeg közötti tömegarányban kifejezve előnyösen 0,001 és 1%, különösen előnyösen 0,02 és 0,5% közötti.

Amint már említettük, a vanádiumtartalmú katalizátor jelenlétében elvégzett salétromsavas oxidáció során egy fémtartalmú kokatalizátort is adagolhatunk, amelynek szerepe a reakció sebességének növelése.

A periódusos rendszer VII.A. és VIII. csoportjába tartozó kokatalizátort alkalmazhatunk, ezek közül előnyösek a mangán-, vas-, nikkel-, ruténiumtartalmú katalizátorok.

A kokatalizátorként alkalmazható vegyületek közül példaként megemlítjük a különféle említett fémek oxidjait, hidroxidjait, nitrátjait, halogénjeit, oxi-halogénjeit, foszfátjait, pirofoszfátjait, karbonátjait, karboxilátjait és alkoholátjait.

Az előnyös sók a következők: vas(II)-nitrát, vas(III)-nitrát, nikkel(II)-nitrát, kobalt(II)-nitrát, kobalt(III)-nitrát, kobalt(II)-acetát, mangán(II)-karbonát, ruténium(III)-klorid.

A kokatalizátor mennyisége a kokatalizátor és a salétromsav tömegarányában kifejezve előnyösen 0,001 és 1%, 0,002 és 0,5% közötti.

A találmány egyik előnyös megvalósítási módja abból áll, hogy ezt a salétromos oxidációs lépést oxigén vagy valamely oxigéntartalmú gáz jelenlétében végezzük.

Így a reakció teljes időtartama alatt regenerálni lehet a salétromsavat a salétromossavból.

Ez a gáz lehet tiszta oxigén vagy valamely oxigéntartalmú gáz, előnyösen levegő. A tiszta oxigén esetén az oxigént a reakcióelegyen átbuborékolatjuk például 0,1–50 l/óra áramlási sebességgel.

A felhasznált oxigén mennyisége nem kritikus, amennyiben olyan, hogy sem a betáplált gázok, sem bármely olyan gázfázis, ami a reakcióövezetben előfordulhat, nem került a robbanó összetétel tartományába, figyelemmel az egyéb választott reakcióparaméterekre vagy -körülményekre. Az oxigénmennyiség feleslegben lehet vagy lehet kisebb mennyiségben, mint a sztöchiometriai arány az oxidálandó szubsztárumhoz képest.

Általában az oxigén mennyiségét az oxidálandó kettős kötések számának függvényében határozzuk meg. Ez a mennyiség 1-2-szerese a sztöchiometriai mennyiségnek akkor, amikor a kiindulási anyag telítetlen zsírsavak, és 5–8-szorosa a sztöchiometriai mennyiségnek, amikor a kiindulási anyag olaj vagy zsír.

A reakcióban az oxigén vagy levegő nyomása 1–10 bar között változhat.

A találmány szerinti eljárást atmoszferikus nyomáson végezhetjük.

Ebben a második lépésben a reakció hőmérsékletét előnyösen 40 és 100 °C között, még előnyösebben 60 és 90 °C között választjuk meg.

Az előzőekhez hasonlóan a reakciót előnyösen atmoszferikus nyomáson végezzük.

Az eljárást könnyen meg lehet valósítani a gyakorlatban.

Egy előnyös megvalósítási mód szerint a katalizátort és adott esetben a kokatalizátorokat a salétromsavoldatba adjuk, amelyet azután az előző lépésből származó reakcióelegyhez hozzáadunk.

Ezután átbuborékolatjuk az oxigéntartalmú gázáramot.

A reakció végén a reakcióelegy kétfázisú.

A vizes fázis tartalmazza a salétromsavat, a különböző katalizátorokat, kokatalizátorokat és a karbonsavakat, amelyek főként telítetlen dikarbonsavak.

A szerves fázis főleg a reakció során keletkezett telített egyértékű zsírsavakat és adott esetben azokat tartalmazza, amelyek már a kiinduláskor is jelen vannak, továbbá tartalmazza az el nem reagált telítetlen zsírsavakat is.

Meg kell jegyezni, hogy a találmány szerinti eljárásnak az az előnye, hogy nem bontja le azokat a telítetlen zsírsavakat, amelyek a kiindulási anyagban már esetleg jelen vannak, főként az olajok és zsírok esetében.

A vizes és szerves fázis elválasztását előnyösen melegen dekantálással végezzük.

A szerves fázist előnyösen egyszer vagy többször vízzel mossuk, annak érdekében, hogy a szerves fázisban esetleg visszamaradó telített kétértékű zsírsavakat kinyerjük. A mosóvizet egyesíthetjük a szerves és vizes fázisok elválasztásánál kapott vizes fázissal.

A kétértékű telítetlen zsírsavakat tartalmazó vizes fázist lehűtjük úgy, hogy a hőmérsékletét szobahőmérsékletre hozzuk.

Az említett karbonsavak kristályosodnak, és ezeket szokásos szilárd/folyadék elválasztási eljárással, előnyösen szűréssel nyerjük ki.

Az elválasztást adott esetben egy vagy több vizes mosás követheti.

A szerves fázisból a szerves oldószert desztillálással távolítjuk el.

A szerves fázisból a monokarbonsavakat ismert folyadék/folyadék elválasztási eljárással, előnyösen desztillálással választjuk el.

A vizes fázist, amely a salétromsavat, a katalizátorokat és kokatalizátorokat tartalmazza, előnyösen – a felesleges víz lepárlása után, amellyel a megfelelő salétromsavkoncentrációt kialakítjuk –, visszavezetjük a rendszerbe.

A találmány szerinti eljárás kiválóan alkalmas pelargonsav és azelainsav előállítására olajsavból és repce- és napraforgóolajból.

A következőkben a találmányt példákkal illusztráljuk, azonban nem kívánjuk azokra korlátozni.

A példákban az említett kitermelésszámok a következő definíciónak felelnek meg:

– azelainsavszelektivitás: RT

$$RT = \frac{\text{képződött azelainsav molszáma}}{\text{képződött azelainsav} + \text{parafasav} + \text{pimelinsav molszáma}}$$

– pelargonsavszelektivitás: RT

$$RT = \frac{\text{képződött pelargonsav molszáma}}{\text{képződött pelargonsav} + \text{kaprilsav} + \text{heptánsav molszáma}}$$

1. példa

A példában napraforgóolaj (olajsavszármazék) oxidálódását végzzük hangyasav és kénsav jelenlétében.

Hűtővel és hőmérsékletszondával ellátott reaktorba 828 mg „olajsavas” napraforgóolajat töltünk.

A napraforgóolajban a zsírsav összetétele a következő:

– palmitinsav	4,6 tömeg%
– sztearinsav	4,8 tömeg%
– olajsav	77,8 tömeg%
– linolsav	12,8 tömeg%

Hozzáadunk 413 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxidot, vagyis 3,64 mmol hidrogén-peroxidot, 5 g hangyasavat és 250 mg 96 tömeg%-os kénsavat.

A reakcióelegyet 2 órán keresztül 45 °C-on, majd 4 órán keresztül 80 °C-on tartjuk. Ezután a reakcióelegyhez lassan hozzáadunk egy salétromsavas reakcióelegyet, amely 13,2 ml 49 tömeg/térfogat%-os vizes salétromsavoldatból, 106 mg ammónium-metavanadátból és 50 mg nátrium-nitritből áll. A reakcióelegyet ezután 6 órán keresztül 75 °C-on tartjuk.

A reakció végén a reakcióelegyet lehűtjük.

Az elegy pH-ját ekkor 36 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával 2,4-re állítjuk be.

A reakcióelegyet ezután 500 ml-re kiegészítjük és kapilláriselektroforézissel analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

– pelargonsav	236 mg
– kaprilsav	42 mg
– heptánsav	11 mg
– azelainsav	117 mg
– parafasav	13 mg
– pimelinsav	12 mg

Az azelainsavra kapott szelektivitás 82%.

A pelargonsavra kapott szelektivitás 82%.

2. példa

A példában olajsavas repceolaj oxidálódását végzzük hangyasav és kénsav jelenlétében.

Hűtővel, keverővel és hőmérsékletszondával ellátott reaktorba 830 mg olajsavas repceolajat töltünk.

Ebben a repceolajban a zsírsavak összetétele a következő:

– palmitinsav	3,2 tömeg%
– sztearinsav	2,0 tömeg%
– olajsav	86,8 tömeg%
– linolsav	2,3 tömeg%
– linolénsav	4,2 tömeg%
– gadoleinsav	1,5 tömeg%

Hozzáadunk 430 mg 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxidot, vagyis 3,79 mmol hidrogén-peroxidot, 5 g hangyasavat és 250 mg 96 tömeg%-os kénsavat.

A reakcióelegyet 2 órán keresztül 45 °C-on, majd 5 4 órán keresztül 80 °C-on tartjuk.

A reakcióelegyhez ezután lassan hozzáadunk egy új reakcióelegyet, amely a salétromsavat tartalmazza, és 13,2 ml vizes 49 tömeg/térfogat%-os salétromsavból, 106 mg ammónium-metavanadátból és 50 mg nátrium-nitritből áll. A reakcióelegyet ezután 6 órán keresztül 75 °C-on, majd 2 órán keresztül 90 °C-on tartjuk.

A reakció végén a reakcióelegyet lehűtjük.

Az elegy pH-ját 36 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával 2,4-re állítjuk be.

A reakcióelegyet 500 ml-re kiegészítjük és kapilláriselektroforézissel analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

– pelargonsav	244 mg
– kaprilsav	45 mg
– heptánsav	13 mg
– azelainsav	212 mg
– parafasav	24 mg
– pimelinsav	18 mg

Az azelainsavra a kapott szelektivitás 82%.

A pelargonsavra a szelektivitás 79%.

3. példa

Ebben a példában olajsav oxidálódását végzzük hangyasav jelenlétében. 50 ml-es, mechanikai keverővel, hőmérővel és visszafolyató hűtővel ellátott háromnyakú lombikba 867 mg (3,07 mmol) olajsavat és 5 g hangyasavat adagolunk.

Ezután hozzáadunk 797 mg (7 mmol) 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot és a reakcióelegyet 2 órán keresztül 40 °C-on melegítjük.

Ezután a reakcióelegyhez közvetlenül hozzáadjuk 39 g 49 tömeg/térfogat%-os vizes salétromsav, 222 mg ammónium-metavanadát és 100 mg nátrium-nitrit elegyét. A reakcióelegyet ezután 6 órán keresztül 60 °C-on tartjuk.

A reakcióelegyet ezután lehűtjük, 36 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával a pH-ját 2,3-ra állítjuk be, majd 1 l-re hígítjuk és kapilláriselektroforézissel analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

– pelargonsav	247 mg
– kaprilsav	15 mg
– heptánsav	11 mg
– azelainsav	284 mg
– parafasav	24 mg
– pimelinsav	4 mg

A pelargonsavra a szelektivitás 90%.

Az azelainsavra a szelektivitás 90%.

55 4. példa

Ebben a példában erukasav oxidálódását végzzük hangyasav jelenlétében.

Hűtővel és hőmérsékletszondával ellátott reaktorba keverés közben 1,21 g (3,57 mmol) erukasavat, 0,36 g hangyasavat és 0,8 g (7,05 mmol) 30 tömeg%-os hidro-

gén-peroxidot adagolunk. A reakcióelegyet ezután 7 órán keresztül 80 °C-on melegítjük, majd a reakcióelegyhez közvetlenül hozzáadunk 13,4 g 55 tömeg/térfogat%-os vizes salétromsavoldatot, 70 mg nátrium-nitritet és 133 mg ammónium-metavanadátot. A reakcióelegyet 5,5 órán keresztül 61 °C-on melegítjük, majd lehűtjük, 36 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával pH-ját 2,3-ra állítjuk be. A reakcióelegyet ezután észteresítjük és gázkromatográfiás eljárással analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

– dimetil-brasszilát	465 mg
– dimetil-dodekán-dioát	109 mg
– dimetil-szuberát	1 mg
– metil-pelargonát	291 mg
– metil-kaprilát	52 mg
– metil-heptanoát	2 mg

A brassilsavra a szelektivitás 80%.

A pelargonsavra a szelektivitás 83%.

5. példa

A példában petroszelénsav oxidatív hasítását végezzük hangyasav jelenlétében.

Hűtővel és hőmérsékletszondával ellátott keverhető reaktorba 0,99 g (3,51 mmol) erukasavat, 0,37 g hangyasavat és 0,8 g (7,05 mmol) 30 tömeg%-os hidrogén-peroxidot adagolunk. A reakcióelegyet 7 órán keresztül 80 °C-on melegítjük, majd hozzáadunk 13,4 g 55 tömeg/térfogat%-os vizes salétromsavat, 70 mg nátrium-nitritet és 133 mg ammónium-metavanadátot. A reakcióelegyet 5,5 órán keresztül 61 °C-on melegítjük, majd lehűtjük, pH-ját 36 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával 2,3-ra állítjuk be. A reakcióelegyet ezután észteresítjük és gázkromatográfiás eljárással analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

– dimetil-adipát	287 mg
– dimetil-glutarát	40 mg
– metil-laurát	400 mg
– metil-undekanoát	65 mg
– metil-dekanoát	4 mg

Az adipinsavra kapott szelektivitás 80%.

A laurinsavra kapott szelektivitás 78%.

6. példa

A példában metil-oleát oxidatív hasítását végezzük hangyasav jelenlétében.

Hűtővel és hőmérsékletszondával ellátott reaktorba keverés közben 1,049 g (3,54 mmol) metil-oleátot, 0,36 g hangyasavat és 0,8 g (7,05 mmol) 30 tömeg%-os hidrogén-peroxidot adagolunk. A reakcióelegyet ezután 7 órán keresztül 80 °C-on melegítjük.

A reakcióelegyhez ezután közvetlenül hozzáadunk 13,4 g 55 tömeg/térfogat%-os vizes salétromsavat, 70 mg nátrium-nitritet és 133 mg ammónium-metavanadátot. A reakcióelegyet ezután 5,5 órán keresztül 61 °C-on melegítjük, majd lehűtjük, pH-ját 36 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával 2,3-ra állítjuk be. A reakcióelegyet ezután észteresítjük és gázkromatográfiás eljárással analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

– dimetil-azelát	495 mg
– dimetil-szuberát	51 mg
– dimetil-pimelát	4 mg
– metil-pelargonát	384 mg
– metil-kaprilát	39 mg
– metil-heptanoát	5 mg

Az azelainsavra kapott szelektivitás 89%.

A pelargonsavra kapott szelektivitás 89%.

7. példa

A példában olajsav oxidatív hasítását végezzük egyedül hidrogén-peroxid jelenlétében.

Keverővel, hűtővel és hőmérsékletszondával ellátott reaktorba 1,01 g (3,59 mmol) olajsavat és 0,8 g (7,05 mmol) 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxidot adagolunk. A reakcióelegyet ezután 7 órán keresztül 80 °C-on melegítjük.

A reakcióelegyhez közvetlenül hozzáadunk 13,4 g 55 tömeg/térfogat%-os vizes salétromsavoldatot, 70 mg nátrium-nitritet és 133 mg ammónium-metavanadátot. A reakcióelegyet ezután 5 órán keresztül 61 °C-on melegítjük.

A reakcióelegyet lehűtjük, pH-ját 36 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal 2,3-ra állítjuk be. A reakcióelegyet észteresítjük és gázfázisú kromatográfiás eljárással analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

– dimetil-azelát	76 mg
– dimetil-szuberát	45 mg
– dimetil-pimelát	8 mg
– dimetil-adipát	24 mg
– metil-pelargonát	119 mg
– metil-kaprilát	41 mg
– metil-heptanoát	6 mg

Az azelainsavra kapott szelektivitás 50%.

A pelargonsavra kapott szelektivitás 68%.

8. példa

A példában olajsav oxidatív hasítását végezzük hidrogén-peroxid és kénsav jelenlétében.

Hűtővel, keverővel és hőmérsékletszondával ellátott reaktorba 1,01 g olajsavat (3,59 mmol), 0,12 g 98 tömeg%-os kénsavat és 0,8 g (7,05 mmol) 30 tömeg%-os hidrogén-peroxidot adagolunk. A reakcióelegyet ezután 7 órán keresztül 80 °C-on melegítjük.

A reakcióelegyhez ezután közvetlenül hozzáadunk 13,4 g 55 tömeg/térfogat%-os vizes salétromsavat, 70 mg nátrium-nitritet és 133 mg ammónium-metavanadátot. A reakcióelegyet 5 órán keresztül 61 °C-on melegítjük.

A reakcióelegyet lehűtjük, pH-ját 36 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal 2,3-ra állítjuk be, majd észteresítjük és gázfázisú kromatográfiás eljárással analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

– dimetil-azelát	316 mg
– dimetil-szuberát	136 mg
– dimetil-pimelát	13 mg
– dimetil-adipát	6 mg
– metil-pelargonát	238 mg

- metil-kaprilát 91 mg
- metil-heptanoát 7 mg
- Az azelainsavra kapott szelektivitás 71%.
- A pelargonsavra kapott szelektivitás 60%.

9. példa

A példában olajsav oxidálóhasítását végezzük volfrámsav jelenlétében.

Hűtővel, keverővel és hőmérsékletszondával ellátott reaktorba 1,0 g (3,54 mmol) olajsavat, 0,206 g volfrámsavat és 0,8 g (7,05 mmol) 30 tömeg%-os hidrogén-peroxidot adagolunk. A reakcióelegyet 5 órán keresztül 80 °C-on melegítjük.

A reakcióelegyhez ezután közvetlenül hozzáadunk 13,4 g 55 tömeg/térfogat%-os vizes salétromsavoldatot, 70 mg nátrium-nitritet és 133 mg ammónium-metavanadátot. A reakcióelegyet 6 órán keresztül 61 °C-on melegítjük.

A reakcióelegyet ezután lehűtjük, pH-ját vizes 36 tömeg%-os nátrium-hidroxid-oldattal 2,3-ra állítjuk be. A reakcióelegyet ezután észtereszítjük és gázfázisú kromatográfiás eljárással analizáljuk.

A következő eredményeket kapjuk:

- dimetil-azelát 544 mg
- dimetil-szuberát 82 mg
- dimetil-pimelát 8 mg
- dimetil-adipát 5 mg
- metil-pelargonát 416 mg
- metil-kaprilát 58 mg
- metil-heptanoát 4 mg

Az azelainsavra kapott szelektivitás 84%.

A pelargonsavra kapott szelektivitás 86%.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás mono- és dikarbonsavak előállítására telítetlen zsírsavakból és/vagy származékaikból, *azzal jellemezve*, hogy a következő lépésekből áll:

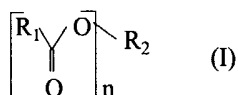
– az első lépésben egy telítetlen zsírsavat oxidálunk sav és/vagy észter formájában hidrogén-peroxiddal, fém-oxid vagy egy karbonsav jelenlétében, amely utóbbi mellett adott esetben egy ruténiumtartalmú katalizátort is használunk,

– a következő lépésben az előző lépés reakcióközegét salétromsavval reagáltatjuk vanádiumtartalmú katalizátor jelenlétében és adott esetben egy kokatalizátort is használunk,

– végül a mono- és dikarbonsavakat kinyerjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiindulási anyag egy vagy több olyan zsírsav, amely egy vagy több kettős kötést tartalmaz.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a telítetlen zsírsav az (I) általános képlettel jellemezhető,



ahol

n értéke 1, 2 vagy 3,

R¹ jelentése 4–40 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkenil- vagy alkadienilcsoport,

5 R² jelentése a következő:

– ha n értéke 1, R² jelentése hidrogénatom vagy adott esetben egy vagy több hidroxilcsoportot tartalmazó, 1–6 szénatomos alkilcsoport,

10 – ha n értéke 2, R² jelentése adott esetben egy vagy több hidroxilcsoportot tartalmazó, 1–6 szénatomos alkilén- vagy alkenilcsoport,

– ha n értéke 3, R² jelentése 1,2,3-propán-triil-csoport.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a telítetlen zsírsav olyan (I) általános képletű vegyület, ahol

R¹ jelentése 6–22 szénatomos, 1–5, előnyösen 1–3 kettős kötést tartalmazó alkenilcsoport, és

20 R² jelentése hidrogénatom vagy adott esetben 1–2 hidroxilcsoportot tartalmazó 1–4 szénatomos alkilcsoport, amikor n értéke 1; amikor n értéke 2, akkor adott esetben egy hidroxilcsoportot tartalmazó dietilén- vagy propilcsoport; és amikor n értéke 3, akkor 1,2,3-propán-triil-csoport.

25 5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiindulási anyagot a következő vegyületek közül választjuk:

– egyetlen kettős kötést tartalmazó telítetlen zsírsavak, így linderinsav, mirisztoleinsav, palmitoleinsav, olajsav, petroszelénsav, döglinsav, gadoleinsav,

30 erukasav; két kettős kötést tartalmazó telítetlen zsírsavak, így linolsav; három kettős kötést tartalmazó telítetlen zsírsavak, például a linolénsav; több mint négy kettős kötést tartalmazó telítetlen zsírsavak, például izánsav, sztearodonsav, arachidonsav, hipanodonsav; hidroxilcsoportot tartalmazó telítetlen zsírsavak, például ricinoleinsav, valamint az említett savak keverékei,

35 – állati eredetű olajok és zsírok, előnyösen cetolaj, delfinolaj, bálnaolaj, fókaolaj, szardíniaolaj, heringolaj, cápaolaj, csukamájolaj; marhalábolaj, marha-, sertés-, ló-, juhzsírok (-faggyúk),

– növényi eredetű olajok, előnyösen repceolaj, napraforgóolaj, mogyoróolaj, olívaolaj, dióolaj, kukoricaolaj, szójaolaj, lenolaj, kenderolaj, szőlőmagolaj, kopraolaj, pálmaolaj, gyapotmagolaj, babasszuolaj, jojobaolaj, szezámolaj, ricinusolaj,

45 – a fent említett zsírsavaknak megfelelő észterek, elsősorban metil-, etil- és propil-észterek, előnyösen olajok, különösen előnyösen repceolajok metanolízisének termékei.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiindulási anyag egy, a következőkben felsorolt sav: palmitoleinsav, olajsav,

55 petroszelénsav, erukasav, linolsav, linolénsav, ricinoleinsav; repceolaj, napraforgóolaj, szójaolaj, lenolaj, ricinusolaj, előnyösen olajsav, repceolaj, napraforgóolaj vagy szójaolaj.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hidrogén-peroxidból sztöchio-

metriai mennyiséget vagy 0–50%-os felesleget, előnyösen 1–20%-os felesleget alkalmazunk.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogén-peroxid mellett valamely karbonsavat is alkalmazunk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy karbonsavként egy (II) általános képletű vegyületet alkalmazunk,



ahol

R^3 jelentése 1–22 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely lehet telített, egyenes vagy elágazó szénláncú, aciklusos alifás csoport, vagy egy monociklusos vagy policiklusos telített cikloalifás csoport.

10. A 8. vagy 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy karbonsavként egy telített alifás karbonsavat, előnyösen hangyasavat vagy ecetsavat, vagy egy, a reakció során képződött savat, előnyösen pelargonsavat, azelainsavat vagy sztearinsavat alkalmazunk.

11. A 8–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy karbonsavból olyan mennyiséget alkalmazunk, hogy a hidrogén-peroxid és a karbonsav molaránya 10 és 500% közötti, előnyösen 10 és 40% közötti.

12. A 8–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy ruténiumtartalmú katalizátort is adagolunk.

13. A 8–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ruténiumtartalmú katalizátorként egy, a következőkben felsorolt vegyületet alkalmazunk: ruténium(III)-klorid, ruténium(IV)-klorid, ruténium-pentafluorid, ruténium(II)-oxid, ruténium(IV)-oxid, ammóniás ruténium-oxi-klorid $[Ru_2(OH)_2Cl_4, 7NH_3, 5H_2O]$, ruténium-acetát.

14. A 12. vagy 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ruténiumtartalmú katalizátorból olyan mennyiséget alkalmazunk, hogy a hidrogén-peroxid és a katalizátor közötti tömegarány 1 és 35% közötti, előnyösen 3–10% közötti.

15. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogén-peroxidon kívül egy, a periódusos rendszer VI.A. csoportjába tartozó fémeket tartalmazó katalizátort, előnyösen volfrámot és/vagy molibdént tartalmazó katalizátort is alkalmazunk.

16. Az 1–7. és 15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként egy, a következőkben felsorolt vegyületet alkalmazunk: volfrámsav, foszfo-volfrámsav, molibdénsav, foszfo-molibdénsav, vagy ezek prekursorai.

17. Az 1–7., 15. és 16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a felhasznált volfrám- és/vagy molibdéntartalmú katalizátor mennyisége olyan, hogy a hidrogén-peroxid és a katalizátor közötti molarány 1–35%, előnyösen 3–10% közötti.

18. A 16. vagy 17. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy erős savat adagolunk, előnyösen salétromsavat, kénsavat vagy foszforsavat.

19. Az 1–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első oxidációs lépés hőmérséklete 30 és 100 °C közötti, előnyösen 60–100 °C közötti.

5 20. Az 1–19. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második lépésben alkalmazott salétromsav mennyisége a kiindulási anyag tömegének 2–50-szerese, előnyösen 4–10-szerese.

10 21. A 20. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy NO^+ -forrást is adagolunk a következők közül: nitrogén-dioxid $[NO_2]$, salétromossavanhidrid $[N_2O_3]$, nitrogén-peroxid $[N_2O_4]$, nitrogén-monoxid $[NO]$, salétromossav, nitrozil- vagy nitroz-szulfát, valamely salétromossavsó, előnyösen alkálifémsó, különösen előnyösen nátrium-nitrit.

15 22. A 20. vagy 21. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vanádiumtartalmú katalizátort a következők közül választjuk:

– vanádium-halogenidek, előnyösen vanádium-tri-, -tetra- vagy -pentafluorid, vanádium-di-, -tri- vagy -tetraklorid, vanádium-tribromid,

– vanádium-oxidok, előnyösen vanádium-oxid, vanádium-dioxid, vanádium-szeszkvioxid, vanádium-pentaoxid,

25 – vanádium-oxi-halogenidek, előnyösen vanádium-oxi-di- vagy -trifluorid, vanádium-oxi-mono-, -di- vagy -triklorid, vanádium-oxi-mono-, -di- vagy -tribromid,

– vanádium-szulfát,

30 – vanadil-szulfát,

– alkálifém- vagy ammónium-vanadátok, orto-, meta- vagy piro-formában,

– vanadil-acetil-acetonát.

35 23. A 20–22. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a felhasznált vanádiumtartalmú katalizátor mennyisége a katalizátor HVO_3 -ban kifejezett tömege és a salétromsavtömeg közötti tömegarányban kifejezve 0,001 és 1%, előnyösen 0,02 és 0,5% közötti.

40 24. A 20–23. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy kokatalizátort is adagolunk, amely a periódusos rendszer VII.A. vagy VIII. csoportjába tartozó fémeket tartalmaz, előnyösen mangánt, vasat, nikkelt, ruténiumot és/vagy kobaltot tartalmazó katalizátort adagolunk.

45 25. A 20–24. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a salétromsavas oxidációs lépést oxigén vagy valamely oxigéntartalmú gáz jelenlétében végezzük.

50 26. A 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxigén mennyisége a sztöchiometriai mennyiség 1–2-szerese, amikor a kiindulási anyag valamely telítetlen zsírsav, és 5–8-szorosa, amikor a kiindulási anyag olaj vagy zsír.

55 27. A 20–26. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakció hőmérséklete a második lépésben 40 és 100 °C közötti, előnyösen 60–90 °C közötti.

60 28. Az 1–27. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kétfázisú reakcióelegyet

kapunk, amelyben a vizes fázis tartalmazza a telített kétértékű zsírsavakat, a salétromsavat, a katalizátorokat és kokatalizátorokat, és a szerves fázis tartalmazza lényegében az egyértékű telített zsírsavakat, amelyek a reakció során képződtek, és adott esetben azo-

5

kat, amelyek a kiindulási anyagban is jelen voltak, továbbá az el nem reagált telítetlen zsírsavakat, és hogy a kapott egy- és kétértékű telített zsírsavakat elválasztjuk.