

[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1127246A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95116280.2

[51]Int.Cl⁶

C07C 57/02

[43]公开日 1996 年 7 月 24 日

[22]申请日 95.9.14

[30]优先权

[32]94.9.16 [33]FR[31]9411050

[71]申请人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 E·多-桑托斯

P·米蒂维尔

[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

代理人 孙 爱

C07C 51/285

权利要求书 6 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由不饱和脂肪酸和 / 或其衍生物制备一
元和二元羧酸的方法

[57]摘要

本发明涉及用不饱和脂肪酸及其衍生物制备羧酸的方法。

本发明方法的特征在于它包括如下步骤:

-在一种金属氧化物或一种羧酸 (亦可以是与一种任选的钌 (Ru) 基催化剂混合的羧酸) 存在下, 用过氧化氢氧化不饱和脂肪酸 (可以是酸和 / 或酯)。

-在钒基催化剂及任意选用的助催化剂作用下, 将前一步骤生成的反应混合物与硝酸反应, 而后,

-进行一元和二元羧酸回收。

本发明方法尤其适用于用不饱和脂肪酸 (如油酸) 或油和脂肪制备饱和的一元和二元羧酸。

权 利 要 求 书

1. 由不饱和脂肪酸和/或其衍生物制备一元和二元羧酸的方法,其特征在于该方法包括如下步骤:

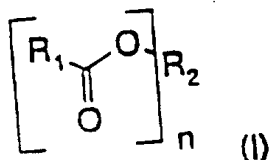
—在金属氧化物或羧酸(也可以是与钌(*Ru*)催化剂混合的羧酸)存在下,用过氧化氢氧化不饱和脂肪酸,可以是酸和/或酯,

—在钒(*V*)及任意选用的助催化剂作用下,将前一步骤生成的反应混合物与硝酸反应,而后

—进行一元和二元羧酸回收。

2. 按照权利要求1的方法,其特征在于其初始反应物至少含有一种带有至少一个双键的脂肪酸。

3. 按照权利要求2的方法,其特征在于其中不饱和脂肪酸符合式(I):



其中:

—*n* 是数 1, 2, 3,

—*R*₁ 指含 4 至 40 碳原子的线性或支链的链烯基或链二烯基,

—*R*₂ 的涵义如下:

若 $n=1$, R_2 指氢原子或含有 1 至 6 个碳原子且任意带有 1 个或多个羟基的烷基, 若 $n=2$, R_2 指亚烷基或亚链烯基, 其中优选含有, 到 6 个碳原子, 可任意带有一个或多个羟基,

若 $n=3$, R_2 指含有 3 个碳子的烷基。

4. 按照权利要求 1 至 3 之一的方法, 其特征在于其中符合式 (I) 的不饱和脂肪酸中的 R_1 指含有 6 至 22 个碳原子的链烯基, 且含有 1 至 5 个最好是 1 至 3 个双键, R_2 指: $n=1$ 时, R_2 为氢原子或含 1 到 4 个碳原子且任意带有 1 到 2 个羟基的烷基; $n=2$ 时, R_2 为任意带有一个羟基的亚丁基或亚丙基; 当 $n=3$ 时, R_2 为 1,2,3-三基。

5. 按照权利要求 1 到 4 之一的方法, 其特征在于初始反应物选自下列物质:

一仅含一个双键的不饱和脂肪酸, 例如 5-十二碳烯酸、9-十四碳烯酸、9-十六碳烯酸、油酸、6-十八碳烯酸、十九碳烯酸、顺 9-二十碳烯酸和顺 13-二十二碳烯酸, 含两个双键的不饱和脂肪酸, 如亚油酸, 含三个双键的不饱和脂肪酸, 如亚麻酸, 含四个以上双键的不饱和脂肪酸, 如生红酸, *stearodonic acid*、廿碳四烯酸和 *Chypanodonic acid* 含有一个羟基的不饱和脂肪酸如 12-羟基-9-十八碳烯酸, 以及上述物质的混合物,

一来源于动物的油及脂肪, 如抹香鲸油, 海豚油, 鲸油, 海豹油, 沙丁鱼油, 鲱鱼油、角 鲛油、鳕鱼肝油、牛脚油和牛、猪、马、羊的脂肪(动物脂)。

一来源于植物的油, 如菜籽油、葵花籽油、花生油、橄榄油、胡桃油、玉米油、豆油、亚麻仁油、麻油、葡萄籽油、椰子油、棕榈油、

棉籽油、巴巴苏油、希蒙德木油、芝麻油、及蓖麻籽油，

—上述肪脂酸对应的脂，尤其是其甲基、乙基和丙基酯，特值得一提的是油，最好是菜籽油的甲基酯。

6. 按照权利要求 1 至 5 中之一的方法，其特征在于初始反应物为 9—十六烯酸、油酸、6—十八碳烯酸、顺 13—二十二烯酸、9. 12—十八碳二烯酸（亚油酸）、亚麻酸、12—羟基—9—十八碳烯酸，（蓖麻油酸）、菜籽油、葵花籽油、豆油、亚麻仁油、蓖麻籽油，最好是油酸、菜籽油，葵花籽油和豆油。

7. 按照权利要求 1 至 6 之一的方法，其特征在于所有的过氧化氢量等于化学计量或过量 0~50%，最好过量 1~20%。

8. 按照权利要求 1 至 7 之一的方法，其特征在于过氧化氢与一种羧酸混在一起使用。

9. 按照权利要求 8 的方法，其特征在于其中的羧酸符合下列通式（II）。



式（II）中， R_3 代表含 1 到 22 个碳原子的烃基，可以是线性的或支链的饱和非环型脂肪族烃基，亦可以是单环或多环的饱和环型脂肪族烃基。

10. 按照权利要求 8 或 9，其特征在于其中的羧酸为饱和的脂肪族羧酸，可优选用甲酸或乙酸或在反应过程中形成的酸，如壬酸、壬二酸和辛二酸。

11. 按照权利要求 8 到 10 之一的方法。其特征在于所用羧酸量用过氧化氢与羧酸的摩尔比表示在 10~50%，最好在 10~40%。

12. 按照权利要求 8 至 11 之一的方法,其特征在于加入钨基催化剂。

13. 按照权利要求 8 至 12 之一的方法,其特征在于钨催化剂选自下列物质:氯化钨(三价)、氯化钨(四价)、五氯化钨、氧化钨(二价)、氧化钨(四价),含氮氯化钨 $Ru_2(CH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 5H_2O$ 和乙酸钨。

14. 按照权利要求 12 或 13 的方法,其特征钨基催化剂的量若表示为过氧化氢与催化剂的重量比,则其值在 1~35%,最好在 3~10%。

15. 按照权利要求 1 至 7 中之一的方法,其特征在于将一种元素周期表 VI₆ 族中某种金属元素的催化剂与过氧化氢混合使用,可优选的催化剂是含钨催化剂和/或含钼催化剂。

16. 按照权利要求 1 至 7 之一以及权利要求 15 的方法,其特征钨在于催化剂选自钨酸,磷钨酸、钼酸、磷钼酸,或这些物质的母体化合物。

17. 按照权利要求 1 至 7 之一,权利要求 15 和 16 的方法,其特征钨在于含钨和/或含钼催化剂的量,若表示为过氧化氢与催化剂的重量比,其值在 1~35%,最好在 3~10%。

18. 按照权利要求 16 或 17 的方法,其特征钨在于加入一种强酸,最好是硝酸,硫酸或磷酸。

19. 按照权利要求 1 至 18 之一的方法,其特征钨在于第一个氧化步骤的温度在 30~100°C,最好在 60~100°C。

20. 按照权利要求 1 至 19 之一的方法,其特征钨在于第二步骤所用的硝酸量为初始反应物重量的 2~50 倍,最好是 4~10 倍。

21. 按照权利要求 20 的方法,其特征在于加入一种 NO^+ 的供体物质,可选自二氧化氮 NO_2 、三氧化氮 N_2O_3 、过氧化氮 N_2O_4 、氧化氮 NO 、亚硝酸、硫酸亚硝酰酯或亚硝基硫酸,或者是亚硝酸盐.最好是碱金属物,尤其是钠盐。

22. 按照权利要求 20 或 21,其特征在于钒催化剂可选自下列物质:

—钒的卤化物,如三、四或五氟化钒、二、三或四氯化钒或三溴化钒。

—钒的氧化物,如一氧化钒,二氧化钒、三氧化二钒或五氧化钒。

—钒的卤氧化物,如 VOF_2 或 VOF_3 、 VOI 、 VOCl_2 、 VOCl_3 和 VOBr 、 VOBr_2 或 VOBr_3 。

—硫酸钒。

—硫酸氧钒。

—正、偏、焦钒酸的碱金属盐或铵盐。

—乙酰丙酮氧钒。

23. 按照权利要求 20 至 22 之一的方法,其特征在于所用的钒催化剂量,若表示为催化剂(按 HVO_3 表示)与硝酸重量比,其值可在 0.001~1%,最好在 0.02~0.5%。

24. 按照权利要求 20 至 23 之一的方法,其特征在于加入含有元素周期表中 V II。族和 VIII 族种金属的助催化剂,以锰、铁、镍、钴和/或钼催化剂为好。

25. 按照权利要求 20 至 24 之一的方法,其特征在于在氧气或含氧气体存在下进行硝酸氧化。

26. 按照权利要求 25 的方法, 其特征在于氧气的用量在初始反应物为不饱和脂肪酸时, 为化学计量量的 1~2 倍, 在原料为油或脂肪时, 为化学计量量的 5~8 倍。

27. 按照权利要求 20 至 26 之一的方法, 其特征在于在第二个步骤的反应温度为 40~100°C, 最好在 60~90°C。

28. 根据权利要求 1 到 27 的方法, 其特征在于生成了两相混合物, 含水相含有饱和的二元脂肪酸、硝酸、催化剂及助催化剂, 有机相主要含有在反应过程中生成的或最初就有的饱和一元脂肪酸以及未反应的不饱和脂肪酸, 将其中的饱和一元和二元羧酸脂肪酸分离出来。

说明书

由不饱和脂肪酸和/或其衍生物制备 一元和二元羧酸的方法

本发明涉及用不饱和脂肪酸及其衍生物制备羧酸的方法。

更确切的说,本发明涉及制备以酸或脂形式的不饱和脂肪酸,尤其是甘油三酯一元官能团和二元官能团脂肪族羧酸的方法。

已发表了一些由不饱和脂肪酸进行羧酸制备的方法。

一个较老的方法在 US-A-2 773 095 中有所描述。即用稀硝酸在一定压力下对不饱和脂肪酸进行氧化处理。将油酸氧化可得到壬酸和壬二酸。然而,根据 US-A-2 773 095,反应的选择性不好,原因在于有过度氧化发生,因而生成的一元和二元羧酸减少。

此外,US-2 865 937 提出了由不饱和脂肪酸尤其是油酸制备一元和二元羧酸的另一类方法,即通过臭氧分解使不饱和脂肪酸断链,而若进行氧化分解。这类制法的主要缺点在于臭氧的使用使得成本过高。

FR-A 2 101 729 中描述了另一类制备方法,成本也较高。其中的实施例子提到先将油酸用过氧化氢氧化,再用硫酸水解,用溶剂分离,而后,再在金属阳离子的存在下用过羧酸进行另一个氧化步骤,我们注意到该法不仅步骤繁多,而且反应物的成本较高。

上述方法或是选择性差,或是不经济,故很难用于工业规模的生产。因此,上述方法难以令人满意。

本发明的目的就提出一个能克服上述缺点的方法。

本发明现已开发出了用不饱和脂肪酸和/或其衍生物制备一元和二元羧酸的方法,该方法使本发明的目标得以实现,其特征在于该方法包括如下步骤:

一在一种金属氧化物或一种羧酸(亦可以是羧酸与钙基催化剂的混合物)作用下,将不饱和脂肪酸(可以是酸和/或酯)用过氧化氢氧化,

一在钨基催化剂及任意选用的助催化剂作用下,将前一步骤的反应混合物与硝酸反应,而后,

一进行一元和二元羧酸的回收。

本发明方法的第一个步骤为原料控制氧化,这样可限制过氧化氢的消耗,因而第一步骤获得双键氧化为环氧桥和/或两个邻位的羟基能团的中间产物。

第一步骤的中间产物不需要分离,紧接着用硝酸进行断链和水解,即可生成所期望的一元和二元羧酸。

由于生成上述羧酸的反应选择性好,使得本发明方法尤为优越。

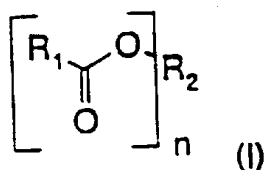
此外,本发明方法的反应物成本完全适合于工业应用。

最后,本发明方法的另一重要优势在于其原料不仅可以是诸如油酸的不饱和脂肪酸,亦可以是甘油三酯类的不饱和脂肪酸,因而可以直接由含有甘油三酯的油或脂肪制备一元和二元羧酸。

本发明方法可使得油得到有益的应用,特别是可在市场上大量习到的菜籽油和葵花籽油。

本发明的方法可适用于任何至少含有一个双链的脂肪酸。

适用的脂肪酸可用式(1)表示:



其中:

— n 等于 1, 2 或 3.

— R_1 代表含有 4 到 40 个碳原子的线性或支链的链烯基或链二烯基,

— R_2 代表如下涵义:

若 $n=1$, R_2 指氢原子或含有 1 到 6 个碳原子且任意带有 1 个或多个羟基的烷基,

若 $n=2$, R_2 指亚烷基或亚链烯基,

其中最好含有 1 至 6 个碳原子, 可任意带有一个或更多个羟基,

若 $n=3$, R_2 指含有 3 个碳原子的烷基。

式(1)所代表的化合物中, R_1 最好为含有 6~22 个碳原子的链烯基, 其中还要有 1 至 5 个双键, 最好有 1 到 3 个双键, R_2 最好为: 当 $n=1$ 时, R_2 为氢原子或含有 1 到 4 个碳原子且任意带有 1 到 2 个羟基的烷基; 当 $n=2$ 时 R_2 为任意带有一个羟基的亚丁基或亚丙基; 当 $n=3$ 时, R_2 为 1, 2, 3-丙三基。

上述不饱和脂肪酸的例子有仅含有一个双键的不饱和脂肪酸: 如 5-十二碳烯酸, 9-十四碳烯酸, 9-十六碳烯酸, 油酸, 6-十八碳烯酸, 十九碳烯酸, 顺式 9-二十碳烯酸, 和顺式 13-二十二碳烯酸, 以及含有两个双键的不饱和脂肪酸; 如 9, 12-十八碳

烯酸；还有含有三个双键的不饱和脂肪酸：如亚麻酸；含有4个以上双键的不饱和脂肪酸：如生红酸，*stearodonic acid*、廿碳四烯酸，和 *chypanodonic acid*，含有一个羟基的不饱和脂肪酸如12-羟基-9-十八烯酸；以及上述物质的混合物。

其中，更优选以下脂肪酸：9-十八烯酸，油酸、6-十八烯酸，顺式13-二十二烯酸，9,12-十八碳二烯酸，亚麻酸和12-羟基-9-十八烯酸。

脂肪酸的天然资源为油和脂肪

事实上，本发明的特殊优点就在于它可以采用天然油和脂肪即甘油酯来进行一元和二元羧酸制备。天然油脂含有通常混有饱和脂肪酸的脂肪酸甘油酯混合物。

可提出一些动物油脂资源，有抹香鲸油，海豚油，鲸油，海豹油，沙丁鱼油，鲱鱼油，角鲛油，鳕鱼肝油，牛脚油油和牛，猪，马和羊的脂肪（动物脂）。

植物油资源的一些例子有：菜籽油，葵花籽油，花生油，橄榄油，胡桃油，玉米油，豆油，亚麻仁油，麻油，葡萄籽油，椰子油，棕榈油，棉籽油，巴巴苏油，希蒙德木油，芝麻油和蓖麻籽油。

本发明方法优选用的油有：菜籽油，葵花籽油，豆油，亚麻仁和蓖麻籽油。

本发明方法亦可由上述酸对应的酯开始，生产一元和二元羧酸，尤其是上述酸的甲基，乙基和丙基酯。特别值得一提的是油最好是菜籽油和甲醇解产物。

下文对本发明的描述将采用“不饱和脂肪酸”一词。该词既指严格意义上的不饱和脂肪酸，（混合态或非混合态的），亦指不饱和

脂肪酸脂或甘油三酯。

依照本发明的方法,采用过氧化氢进行不饱和物的氧化。

依照本发明,所用的过氧化氢为其水溶液。

过氧化氢水溶液的浓度通常至少要达到 20Wt%,最好在 20~70Wt%。

所用的过氧化氢量是起始反应物中要被氧化的双键数目的函数。通常过氧化氢量与化学计量量相等或过量 0~50%,最好稍过量 1~20%。

本发明方法的第一个步骤可按照各种可变化的形式进行,其不同之处在于用来与过氧化氢混合的物质不同。

本发明方法的一个实施方案包括将一种羧酸加到过氧化氢中,使得过酸就地生成。

可能会采用的羧酸可以是一元羧酸或多元羧酸。这些羧酸化合物应无不饱和度。

最好这些羧酸化合物符合下列通式(II):



式(II)中 R_3 指含有 1 到 22 个碳原子的烃基,可以是线性的或支链的饱和或非环型脂肪族烃基,亦可以是单环或多环的饱和环型脂肪族烃基。

上述 R_3 基团还可带有另一个 COOH 团,也可带有其它取代基,如烷氧基或卤素,只要这些取代基对反应没有影响即可。

R_3 更优选为含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基或含 5 到 7 个碳原子的环烷基。易于本发明方法的羧酸例子有:诸如甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,戊酸和己酸的脂肪族一元羧酸,诸如丁二酸,己酸

的脂肪族二元羧酸,诸如环己酸和环庚酸的环型脂肪族羧酸。

在上述羧酸中,最好采用饱和的脂肪族羧酸,最好是甲酸和乙酸。

若所采用的羧酸能从本发明方法的过程中形成的产物中回收;则更为有利。尤其值得一提的是壬酸,壬二酸和十八酸(硬脂酸)。

直接使用过羧酸而不是就地制备过羧酸,或是使用某种羧酸的母体化合物,该母体化合物在氧化反应条件下会转化为该羧酸,这两种情形均不超出本发明的范围。

所用的羧酸量可在较宽的范围内变化,其变化范围可由催化剂量到化学计量的量。

更确切的说,过氧化氢与羧酸的摩尔比为 10~500%,最好是 10~40%。

按照本发明,亦可采用另一种改进形式,即在羧酸和一种含钼(Ru)催化剂的作用下,进行不饱和脂肪酸的氧化。

任何钼化合物均可用作催化剂。

易用作本发明催化剂的化合物的一些例子如下:氯化钼(三价),氯化钼(四价),五氯化钼,氧化钼(二价),氧化钼(四价)含氮氯化钼 $Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 5H_2O$ 和乙酸钼。

最好选用氯化钼(三价钼)作为含钼催化剂。

所用的含钼催化剂的量,若用过氧化氢与催化剂之比来表示,在 1~35%较有利,最好为 3~10%。

本发明方法中第一步控制氧化的另一可供选择的实施方案为在含有元素周期表的 VIa 族金属元素的催化剂作用下,用过氧化氢氧化不饱和脂肪酸。

关于 VIa 族元素的定义, 参见发表于 *de la Société Chimique de France*, No. 1 (1966) 平册中的元素周期最好选用含钨(W) 催化剂或含钼(Mo) 催化剂分类。

催化剂最好选自钨酸, 磷钨酸, 钼酸, 磷钼酸。

催化剂最好是酸型的。可以直接应用上述化合物, 亦可以先由与上述化合物对应的氧化物或盐就地生成上述化合物。

特别值得一提的含钼催化剂的例子有:

—金属钼的卤化物, 如六氟化钼, 三、四或五氟化钼, 及二、三、四溴化钼,

—金属钼的氢氧化物 $\text{Mo}(\text{OH})_3$, $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

—金属钼的氧化物, 如二氧化钼, 三氧化钼, 五氧化钼或三氧化二钼,

—金属钼的卤氧化物, 如 MoOF_2 或 MoOCl_2 , MoOCl_3 , $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$, MoOCl_5 , 氯氧钼酸及 MoOBr_2 ,

—偏磷酸钼,

—磷钼酸铵,

—钼酸铵。

关于含钨催化剂, 尤其值得推荐的有:

—金属钨的卤化物, 例如六氟化钨, 二、四、五或六氟化钨及二、五或六溴化钨, —金属钨的氧化物如二氧化钨, 三氧化钨, 五氧化钨或三氧化二钨,

—金属钨的卤氧化物, 例如四氟氧钨, 二氟氧钨、四氟氧钨、二溴氧钨、和四溴氧钨,

—偏磷酸钨,

—钨酸铵，

—磷钨酸铵。

含钨或含钼催化剂的量，若以过氧化氢与催化剂之比表示，在1%到35%较有利，最好在3%到10%。

当上述化合物中加入少量强酸时，即可生成酸型催化剂。

在本发明中强酸是指其在水中的 Pka 值小于-0.1 且最好小于-1.0 的酸。 Pka 定义为以水为溶剂时，酸/碱对的阳离子离解常数。

尤其值得提出的强酸是含氧酸，无论其是否含卤素，例如硝酸，硫酸，焦硫酸，磷酸，多磷酸，高氯酸，卤代磺酸如氟磺酸，氯磺酸或三氟代甲基磺酸，甲基磺酸，乙基磺酸，乙二磺酸，苯磺酸，苯二磺酸，甲苯磺酸，萘磺酸和萘二磺酸。

上述强酸中尤其优选硝酸，硫酸及磷酸。

所用的强酸量，若以强酸与过氧化氢的重量比表示，在1~50%较有利最好在5~20%。

第一个氧化步骤的温度在30°C至100°C之间为好，最好在60°C至100°C之间。

本发明的方法通常在常压下进行，但也可以在高于或低于常压的条件下进行。

从实用的观点看，本发明方法易于实现。可将各反应物加入，不必遵守任何进料顺序，只是在反应混合物加入过氧化氢时，最好逐步的连续添加。该反应混合物含有初始反应作用物，必要的话否定还含有羧酸和催化剂。

反应结束时，生成的中间产物含有一个环氧桥和/或两个邻位

羟基,这是将不饱和脂肪酸中的双键氧化物的结果。

按本发明方法,不必将中间产物分离,接着直接用硝酸进行断链和氧化水解。

可采用任何浓度的硝酸水溶液。硝酸浓度可在 30%~100%,最好在 40%~60%。

硝酸要大量过量。硝酸量应是初始反应底物重量的 2~50 倍,以 4~10 倍为好。

最好采用一种能产生 NO^+ 的物质来引发硝酸氧化。可采用二氧化氮 NO_2 , 三氧化氮 N_2O_3 , 过氧化氮 N_2O_4 或氧化氮 NO 。当上述引发剂在反应条件下为气体时,使其鼓泡通过反应混合物。

也可使用亚硝酸、还可使用硫酸亚硝酸酯或亚硝基硫酸,或者是亚硝酸盐(最好是碱金属盐,尤其是钠盐)。

引发硝酸氧化的物质量可在较大范围内变化。以硝酸重量的 0—5% 为好,最好在 0—1%。

如上所述,可用含钒催化剂进行硝酸氧化。

可采用下列化合物之一作催化剂;

—钒的卤化物,如三、四或五氟化钒,二、三或四氯化钒或三溴化钒,

—钒的氧化物,如一氧化钒、二氧化钒、三氧化二钒或五氧化钒,

—钒的卤氧化物,尤其是 VOF_2 或 VOF_3 , VOCl 、 VOCl_2 、 VOCl_3 , 和 VOBr 、 VOBr_2 或 VOBr_2 或 VOBr_3

—硫酸钒。

—硫酸氧钒,

正、偏、焦钒酸的碱金属盐或铵盐

—乙酰丙酮氧钒。

不必仅局限于上述化合物,亦可用含钒复盐化合物。

在上述化合物中,最好选钒酸铵作催化剂。

所用的含钒催化剂量若表示为催化剂(按 HVO_3 量表示)与硝酸重量比,可在 0.001% 至 1%,最好在 0.02% 至 0.5%。

如上所述,在含钒催化剂作用下进行硝酸氧化时,可加入金属助催化剂,可以起到加速反应的作用。

可采用含有元素周期表的 VIIa 和 VIII 族金属的助催化剂,推荐采用锰、铁、镍、钙和钴催化剂。

可用作助催化剂的一些化合物有上述金属的氧化物,氢氧化物,硝酸盐,卤化物,卤氧化物,磷酸盐,焦磷酸盐,碳酸盐,羧酸盐,和乙醇化物。

优选使用下列盐:硝酸铁(二价),硝酸铁(三价),硝酸镍(二价),硝酸钴(二价),硝酸钴(三价),乙酸钴(二价),碳酸锰(二价)及氯化钙(三价)。

助催化剂的量,按催化剂与硝酸的重量比表示,为 0.001% 至 1%,最好是 0.02% 至 0.5%。

本发明的一个实施方案是在氧气和含氧气的气体作用下进行硝酸氧化。

这样在整个反应过程中,硝酸可由亚硝酸再生。

该气体可以是纯氧气或含氧气体,如空气。若用纯氧气,可将其以一主流率(例如,0.1—50 升/小时)泡状通过反应混合物。

考虑到所选择的其它反应参数和条件氧气量并非关键参数,

只要确保进料气和可能出现在反应区的气相均不在爆炸组成范围内即可,氧气量可过量于与要被氧化的反应物相对应的反应化学计量量,亦可少于该化学计量量。

氧气量通常按要被氧气的双键数的多少来确定。当初始反应物为不饱和脂肪酸时,为化学计量量的1~2倍,当原料为油或脂肪时,是化学计量量的5~8倍。

氧气或反应空气的压力为1~10bar。

本发明的方法可在常压下进行。

在本发明的第二步骤,反应温度可以是40~100°C,在60~90°C则更好。

如前所述,该反应在常压下进行是很有利的。

本发明易于实施。

按本发明的一个优选的方法,可将催化剂和任选的助催化剂放入硝酸溶液中,而后投入来自前一步骤的反应混合物。

其次再将含氧料流泡状通过反应混合物。

反应结束时,反应混合物为两相的。

含水相含有硝酸、各种催化剂、助催化剂和羧酸,其中羧酸主要是饱和的二元羧酸。

有机相主要含有反应中形成的或最初就有的饱和一元脂肪酸,以及未反应的不饱和脂肪酸。

本发明初始反应物可能含有饱和脂肪酸,尤其是采用油和脂肪作原料时。应注意到本发明具有的使这些饱和脂肪酸分解的优点。

可选用加热静置的方法进行含水相与有机相的分离。

用水对有批相进行一次或多次洗涤以回收残留在有机相的任何饱和二元羧酸脂肪酸。水洗的洗液可与由有机/含水两相分离出来的含水相相混合。

将含有饱和二元羧酸脂肪酸的含水相冷却至室温。

所述的羧酸结晶出来,而后用传统的固/液分离方法,(优选过滤)回收。

分离后可任选进行一次或多次水洗操作。

此外,对有机相进行蒸馏以回收有机溶剂。

接着用传统的液/液分离方法(最好是蒸馏)从有机相分离出一元羧酸。

最好将含有硝酸,催化剂和助催化剂的含水相蒸发,除去过量水使硝酸浓度足够高后再循环。

本发明方法非常适合于油酸,菜籽油和葵花油制备壬酸和壬二酸。

下文给出了本发明具体实施例。

下述实施例是对本发明的说明而不是对本发明范围的限制。

下述实施例中的产率定义如下:

壬二酸选择性:CY

$$CY = \frac{\text{生成的壬二酸摩尔数}}{\text{生成的壬二酸} + \text{辛二酸} + \text{庚二酸的摩尔数}}$$

壬酸选择性:CY

$$CY = \frac{\text{生成的壬酸摩尔数}}{\text{生成的壬酸} + \text{辛酸} + \text{庚酸的摩尔数}}$$

实施例 1:

在本实施例中“油酸的”葵花籽油在甲酸和硫酸的存在下进行氧化断链。

将 828 毫克“油酸的”葵花籽油投入带搅拌的反应器，反应器上装有冷凝器和测温探针。

该葵花籽油的脂肪酸组成如下：

十六烷酸：	4.6%
十八烷酸：	4.8%
油酸：	77.8%
亚油酸：	12.8%

在反应器中，再加入 30% 的过氧化氢水溶液 413 毫克，四即 3.64 毫摩尔，以及 5 克甲酸和 250 毫克 96% 的硫酸。

将反应混合物温度保持在 45°C 持续 2 小时，升至 80°C 持续 4 小时。

以硝酸为主体的反应混合物，其组成为 49% 的硝酸水溶液 13.2 毫升，偏钒酸铵 106 毫克及 50 毫克亚硝酸钠，将其加入前一步骤的反应混合物中，在 75°C 持续反应 6 小时。

反应结束后将反应混合物冷却。

而后加入浓度为 36% 的氢氧化钠水溶液，将 PH 值调至 2.4。

反应混合物调至 500 毫升，可由毛细管电泳分析确定其组成。

获得的分析如下：

壬酸：	236 毫克
辛酸：	42 毫克
庚酸：	11 毫克
壬二酸：	117 毫克

辛二酸： 13 毫克

庚二酸： 12 毫克

壬二酸选择性为 82%。

壬酸选择性为 82%。

实施例 2:

在本实施例中“油酸的”菜籽油在甲酸和硫酸的存在下进行氧化断链。

将 830 毫克“油酸的”菜籽油投入带有搅拌的反应器,反应器上装有冷凝器和测温探针。

该菜籽油的脂肪酸组成是:

十六烷酸: 3.2%

十八烷酸: 2%

油酸: 86.8%

亚油酸: 2.3%

亚麻酸: 4.2%

顺 9—二十碳烯酸: 1.5%

在反应器中,再加入 30%的过氧化氢水溶液 430 毫克,即 3.79 毫摩尔,并加入 5 克甲酸和 250 毫克 96%的硫酸。

将反应混合物保持在 45°C 持续反应 2 小时,而后升至 80°C 持续反应 4 小时。

以硝酸为主体的反应混合物,其组成为 49%的硝酸水溶液 13.2 毫升,偏钒酸铵 106 毫克及 50 毫克亚硝酸钠,将其加入前一步骤结束后的反应混合物中,保持在 75°C 反应 6 小时,再保持在 90°C 反应 2 小时。

反应结束后将反应物冷却。

然后加入浓度为 36% 的氢氧化钠水溶液, 将 PH 值调至 2.4。

将反应混合物调至 500 毫升, 可用毛细管电泳分析其组成。

获得的产物如下:

壬 酸:	244 毫克
辛 酸:	45 毫克
庚 酸:	13 毫克
壬 二 酸:	212 毫克
辛 二 酸:	24 毫克
庚 二 酸:	18 毫克

壬二酸选择性为 82%, 壬酸选择性为 79%。

实施例 3:

在本实施例中油酸在甲酸和硫酸的存在下进行氧化断链。

将 867 毫克油酸(3.07 毫摩尔)和 5 克甲酸加入一个 50 毫升的三颈圆底烧瓶中, 烧瓶装有机机械搅拌器, 温度计和回流装置。

再将 797 毫克(7 毫摩尔)30% 的过氧化氢水溶液加入, 并将反应物升温至 $40^{\circ}C$ 反应 2 小时。

含有 39 克 49% 硝酸溶液, 222 毫克偏钒酸铵及 100 毫克亚硝酸钠直接加入反应混合物。将反应混合物保持在 $60^{\circ}C$ 反应 6 小时。

将反应物冷却, 用 36% 的氢氧化钠水溶液中和至 $PH=2.3$, 再稀释至 1 升并进行毛细管电泳分析。

获得的产物如下:

壬 酸	247 毫克
辛 酸:	15 毫克

庚 酸： 11 毫克
壬 二 酸： 284 毫克
辛 二 酸： 24 毫克
庚 二 酸： 4 毫克

壬酸选择性为 90%。

壬二酸选择性为 90%。

实施例 4:

在本实施例中,在甲酸的存在下,进行顺 13 一二十二烯酸芥酸的氧化断链。

将 1.21 克芥酸(3.57 毫摩尔), 0.36 克甲酸和 0.8 克 30% 的过氧化氢水溶液(7.05 毫摩尔)放入反应器中,反应器装有搅拌器一个冷凝器和一个测温探针。将反应混合物加热到 80°C 反应 7 小时。

在反应混合物中直接加入 13.4 克 55% 的硝酸水溶液,70 毫克亚硫酸钠和 133 毫克偏钒酸铵。使反应物在 61°C 下反应 5 小时 30 分。

而后,将反应混合物冷却,用 36% 的氢氧化钠溶液中和至 $PH=2.3$ 。将反应混合物酯化,用气相色谱进行分析。

结果如下:

十三烷二酸二甲基酯:	465 毫克
十二双酸二甲基酯:	109 毫克
辛二酸二甲基酯:	1 毫克
壬酸甲基酯:	291 毫克
辛酸甲基酯:	52 毫克

庚酸甲基酯:

2 毫克

十三烷二酸选择性为 80%。

壬酸选择性为 83%。

实施例 5:

在本实施例中,6-十八碳烯酸(岩芹酸)在甲酸的存在下进行氧化断链。

将 0.99 克岩芹酸(3.51 毫摩尔)、0.3 克甲酸和 0.8 克 30% 的过氧化氢溶液(7.05 毫摩尔)放入反应器中,反应器装有搅拌器,一个冷凝器,一个测温探针。将反应混合物加热到 80°C 反应 7 小时。

在反应混合物中直接加入 13.4 克 55% 的硝酸水溶液,70 毫克亚硝酸钠和 133 毫克偏钨酸铵,将反应混合物保持在 61°C 反应 5 小时 30 分。将反应混合物冷却,用 36% 的氢氧化钠水溶液中和至 $PH=2.3$,将反应混合物酯化,用气相色谱进行分析。

获得的产物如下:

乙二酸二甲基酯:	287 毫克
戊二酸二甲基酯:	40 毫克
月桂酸甲基酯:	400 毫克
十一烷酸甲基酯:	65 毫克
癸酸甲基酯:	4 毫克

乙二酸选择性为 80%。

月桂酸选择性为 78%。

实施例 6:

在本实施例中,油酸甲基酯在甲酸存在下进行氧化断链。

将 1.049 克油酸甲基酯 (3.54 毫摩尔)、0.36 克甲酸及 0.8 克 30% 的过氧化氢水溶液 (7.05 毫摩尔) 放入带搅拌的反应器, 反应器装有一个冷凝器, 一个测温探针, 将反应混合物加热到 80°C 反应 7 小时。

在反应混合物中直接加入 13.4 克 55% 的硝酸水溶液, 70 毫克亚硝酸钠和 133 毫克偏钒酸铵。将反应混合物保持在 61°C 反应 5 小时 31 分。再将反应混合物冷却, 用 36% 的氢氧化钠水溶液中和至 $PH=2.3$ 。将反应混合物酯化, 可用气相色谱进行分析。

获得的产物如下:

壬二酸二甲基酯:	495 毫克
辛二酸二甲基酯:	51 毫克
庚二酸二甲基酯:	4 毫克
壬酸甲基酯:	384 毫克
辛酸甲基酯:	39 毫克
庚酸甲基酯:	5 毫克

壬二酸选择性为 89%。

壬酸选择性为 89%。

实施例 7:

在本例中油酸仅在过氧化氢存在下进行氧化断链。

将 1.01 克油酸 (3.59 毫摩尔) 和 0.8 克 30% 的过氧化氢 (7.05 毫摩尔) 放入反应器, 反应器装有搅拌器, 一个冷凝器和一个测温探针。反应混合物被加热到 80°C 反应 7 小时。

直接向反应混合物中加入 13.4 克 55% 的硝酸水溶液, 70 毫克亚硝酸钠和 133 毫克偏钒酸铵。

将反应混合物保持在 61°C 反应 5 小时。而后将反应混合物冷却,并用 36% 的氢氧化钠水溶液中和至 $\text{PH}=2.3$ 。将反应混合物酯化,可用气相色谱进行分析。

获得的产物如下:

壬二酸二甲基酯:	76 毫克
辛二酸二甲基酯:	45 毫克
庚二酸二甲基酯:	8 毫克
乙二酸二甲基酯:	24 毫克
壬酸甲基酯:	119 毫克
辛酸甲基酯:	41 毫克
庚酸甲基酯:	6 毫克

壬二酸选择性为 50%。

壬酸选择性为 68%。

实施例 8:

在本实施例油酸在硫酸存在时进行氧化断链。

将 1.01 克油酸(3.59 毫摩尔),0.12 克 98% 的硫酸和 0.8 克 30% 的过氧化氢(7.05 毫摩尔)放入带搅拌的反应器,反应器装有一个冷凝器和一个测温电极;将反应混合物加热到 80°C 持续反应 7 小时。直接在上述反应混合物中加入 13.4 克 55% 的硝酸,70 毫克亚硝酸钠,133 毫克偏钒酸铵。将反应混合物保持在 61°C 持续反应 5 小时。将反应混合物冷却,用 36% 的氢氧化钠水溶液中和至 $\text{PH}=2.3$ 、将反应混合物酯化,可用气相色谱进行分析。

分析结果如下:

壬二酸二甲基酯:	316 毫克
----------	--------

辛二酸二甲基酯:	136 毫克
庚二酸二甲基酯:	13 毫克
乙二酸二甲基酯:	6 毫克
壬酸甲基酯:	238 毫克
辛酸甲基酯:	91 毫克
庚酸甲基酯:	7 毫克

壬二酸的选择性为 71%。壬酸的选择性为 60%。

实施例 9:

在本实施例中,油酸在正钨酸存在下进行氧化断链。

将 1.0 克油酸(3.54 毫摩尔),0.206 克正钨酸和 0.8 克 30% 的过氧化氢(7.05 毫摩尔)放入带有搅拌器的反应器,反应装有一个冷凝器和一个测温探针;而后将反应物加热到 80°C 反应 5 小时。

直接在反应混合物中加入 13.4 克 55% 的硝酸,70 毫克亚硝酸钠及 133 毫克偏钒酸铵,将反应混合物保持在 61°C 反应 6 小时。

将反应混合物冷却,再用 36% 的氢氧化钠水溶液中和至 $PH=2.3$,反应混合物酯化,可用气相色谱分析各产物含量。

分析结果如下:

壬二酸二甲基酯:	544 毫克
辛二酸二甲基酯:	82 毫克
庚二酸二甲基酯:	8 毫克
乙二酸二甲基酯:	5 毫克
壬酸甲基酯:	416 毫克
辛酸甲基酯:	58 毫克
庚酸甲基酯:	4 毫克

壬二酸选择性为 84%。

壬酸选择性为 86%。