



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103748061 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201280041363.9

C07C 253/22(2006.01)

(22)申请日 2012.07.26

C07C 229/08(2006.01)

C07C 255/07(2006.01)

(30)优先权数据

1157542 2011.08.26 FR

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.25

WO 2010/055273 A1,2010.05.20,说明书第5页第1行至第6页第15行,第11页第3-8行,第16页第24-27行.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/051771 2012.07.26

WO 2010/055273 A1,2010.05.20,说明书第5页第1行至第6页第15行,第11页第3-8行,第16页第24-27行.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/030481 FR 2013.03.07

US 6005134 A,1999.12.21,权利要求1-5;说明书第1栏第9-23行,第3栏第34-37行.

(73)专利权人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

WO 2010/055273 A1,2010.05.20,说明书第5页第1行至第6页第15行,第11页第3-8行,第16页第24-27行.

(72)发明人 J-L.库蒂里耶 J-L.迪布瓦

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

审查员 吴相国

代理人 黄念 林森

(51)Int.Cl.

C07C 22/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

包括腈化步骤的用于合成C11和C12  $\omega$ -氨基链烷酸酯方法

(57)摘要

本发明涉及用于通过使用C10和C11  $\omega$ -链烯酸酯作为原材料来合成C11和C12  $\omega$ -氨基链烷酸酯的方法,包括在气相或气-液混合相中的连续腈化步骤,复分解步骤和氢化还原步骤。

1. 用于从分别包含10或者11个碳原子的 $\omega$ -不饱和酸或者酯合成包含11或者12个碳原子的 $\omega$ -氨基-链烷酸或者酯的方法,特征在于它包括三个主要步骤:

1) 在以气相或者以气-液混合相连续运行的反应器中,在固体催化剂存在时,通过氨的作用,使式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$ 的所述进料的 $\omega$ -不饱和酸/酯腈化,其中 $n$ 是7或者8, $R$ 是H或者包含1至4个碳原子的烷基,然后

2) 通过与式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_1$ 的丙烯酸酯的复分解使获得的式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 的腈转化,其中 $R_1$ 是H或者包含1至4个碳原子的烷基,和最后

3) 使式 $\text{R}_1\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 化合物的腈官能团氢化还原,得到式 $\text{R}_1\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{n+2}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的氨基酸或者氨基酯。

2. 根据权利要求1的方法,特征在于在以气相进行的腈化步骤期间,在固体催化剂存在时,使 $\omega$ -不饱和脂肪酸酯蒸发并且升温至180至350 $^{\circ}\text{C}$ ,与引入温度为150至600 $^{\circ}\text{C}$ 的氨接触,压力为0.1至10个大气压。

3. 根据权利要求2的方法,特征在于反应温度通常为200至400 $^{\circ}\text{C}$ ,和反应剂的引入流速使得与固体催化剂的接触时间为1秒至300秒。

4. 根据权利要求1的方法,特征在于 $\omega$ -不饱和脂肪酸酯的腈化步骤根据“滴流床”技术以混合相进行实施, $\omega$ -不饱和脂肪酸酯,任选地被预热,逐渐地以漫流液体形式通过固体催化剂上方,该固体催化剂被加热至这样的温度,该温度使得该酯的逐渐部分蒸发,允许与在该催化剂表面接触的或者在其紧邻附近处的氨发生反应。

5. 根据权利要求4的方法,特征在于该反应温度通常为200至400 $^{\circ}\text{C}$ ,和酯的引入流速使得液相在反应器中的平均停留时间低于1小时。

6. 根据权利要求1-5任一项的方法,特征在于该反应剂的 $\text{NH}_3$ /脂肪酸酯的摩尔比为1至50。

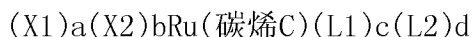
7. 根据权利要求1-5任一项的方法,特征在于所述固体催化剂选自由单独或者混合的金属的氧化物组成的金属氧化物家族。

8. 根据权利要求7的方法,特征在于构成该催化剂的氧化物或者混合氧化物可以使用其它金属进行掺杂,适合于该应用的掺杂剂包括:稀土、Cu、Ni、Fe、Pb、Sn、In、Mn、Co、Mo、W、Nb、Zn、Cr、Si、Mg、Ca和Sr。

9. 根据权利要求7的方法,特征在于该催化剂具有10-500  $\text{m}^2/\text{克}$ 的比表面积。

10. 根据权利要求1-5任一项的方法,特征在于与丙烯酸酯类型化合物的交叉复分解反应在20至100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,通常在大气压下进行实施,以允许在钌基催化剂存在时乙烯容易释放。

11. 根据权利要求10的方法,特征在于钌基催化剂选自以下通式的带电荷或者不带电荷的催化剂:



其中:

- $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和 $d$ 是整数,其中 $a$ 和 $b$ 等于0、1或2; $c$ 至 $d$ 等于0、1、2、3或4,
- $\text{X}1$ 和 $\text{X}2$ ,其是相同或者不同的,每个表示带电荷或者不带电荷的单齿或者多齿配体;
- $\text{X}1$ 或 $\text{X}2$ 可以与 $\text{L}1$ 或 $\text{L}2$ 结合或者与(碳烯C)结合以便在钌上形成螯合物配体,和
- $\text{L}1$ 和 $\text{L}2$ ,其是相同或者不同的,是给电子配体,

- L1或L2可以与(碳烯C)结合以便形成螯合物配体,
  - 该(碳烯C)可以用通式C\_(R1)\_(R2)表示,其中R1和R2是相同的或者不同的,选自氢或者任何其它饱和或者不饱和的、环状、接枝或者直链烃基团。
12. 根据权利要求1-5任一项的方法,特征在于使腈-脂肪酸或腈-脂肪酸酯还原为 $\omega$ -氨基-酯或者 $\omega$ -氨基-脂肪酸的步骤由使用任何传统的催化剂的氢化组成。
  13. 根据权利要求1-5任一项的方法,特征在于该处理的进料为 $\omega$ -不饱和脂肪酸酯的形式。
  14. 根据权利要求2的方法,其中压力为0.5至5个大气压。
  15. 根据权利要求2的方法,其中压力为1至3个大气压。
  16. 根据权利要求3的方法,其中反应温度为250至350 $^{\circ}$ C。
  17. 根据权利要求5的方法,其中该反应温度为250至350 $^{\circ}$ C。
  18. 根据权利要求5的方法,其中酯的引入流速使得液相在反应器中的平均停留时间低于30分钟。
  19. 根据权利要求6的方法,其中该反应剂的NH<sub>3</sub>/脂肪酯的摩尔比为3至30。
  20. 根据权利要求6的方法,其中该反应剂的NH<sub>3</sub>/脂肪酯的摩尔比为5至20。
  21. 根据权利要求7的方法,其中金属选自Zr、Ce、Ti、Mo、W、V、S、P、Ta、Ga、In、Sc、Nb、Hf、Fe、Zn、Sn、Al、Si。
  22. 根据权利要求9的方法,其中该催化剂具有40-300 m<sup>2</sup>/克的比表面积。
  23. 根据权利要求11的方法,其中给电子配体选自膦、亚磷酸酯、亚膦酸酯、次亚膦酸酯、肼、烯烃或者芳烃、羰基化合物、醚、醇、胺、亚胺、硫醚或者杂环碳烯。
  24. 根据权利要求11的方法,其中R1和R2是相同的或者不同的,选自芳族基团。
  25. 根据权利要求11的方法,其中螯合物配体是双齿配体。
  26. 根据权利要求12的方法,其中催化剂是阮内镍和阮内钴。
  27. 根据权利要求8的方法,特征在于稀土选自:La、Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Gd、Ho、Yb、Sc和Y。
  28. 根据权利要求23的方法,其中胺是吡啶或者吡啶衍生物。

## 包括腈化步骤的用于合成C11和C12 $\omega$ -氨基链烷酸酯方法

[0001] 获得本发明的研究工作接受了在项目编号241718 EUROBIOREF的7ième Programme Cadre(FP7/2007-2013)框架中的欧盟部分的资助。

[0002] 本发明涉及用于合成C11和C12  $\omega$ -氨基链烷酸的酯的方法,包括通过使用C10和C11  $\omega$ -链烯酸酯作为原材料的复分解步骤。

[0003] 聚酰胺工业使用由长链  $\omega$ -氨基酸组成的整个系列的单体,其通常称为尼龙(Nylon),其通过分开两个酰胺官能团-CO-NH-的亚甲基链(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>的长度进行表征。因此已知为尼龙-6、尼龙6-6、尼龙6-10、尼龙7、尼龙8、尼龙9、尼龙11和尼龙13等。“高级的”尼龙11和13,其例如使用  $\omega$ -氨基酸作为单体,在这种类别中占据不同的位置,由于它们不从产生自石油的产品(C2至C4烯烃、环烷烃或者苯)而是从在天然油中包含的脂肪酸/酯进行合成。

[0004] 使用脂肪酸作为原材料的方法的一个实例为由从植物或者动物油提取的脂肪酸制备脂族腈和/或胺的方法。这种方法描述在Kirk-Othmer百科全书第2卷第4版第411页中。该脂肪胺分多个步骤获得。第一步涉及植物油或者动物脂肪的甲醇分解或者水解,分别地制备脂肪酸的甲酯或者脂肪酸。该脂肪酸甲酯可以随后进行水解以形成脂肪酸。该脂肪酸随后通过与氨的反应被转化为腈,和最后通过如此获得的腈的氢化被转化为胺。

[0005] 环境方面的当前发展此外在化学领域内引起优选使用来源于可再生来源的天然原材料。由于这种原因,已经进行了某些研究与开发工作以在工业上建立使用脂肪酸/酯(作为用于制备这些  $\omega$ -氨基酸单体的原材料)的方法。

[0006] 主要工作考察了从天然来源的油酸合成9-氨基壬酸,其为尼龙9的前体。关于这种单体,可以提到著作“n-Nylons, Their Synthesis, Structure and Properties”-1997,由J. Wiley and Sons出版,在其第2.9章(第381-389页)中专注于9-尼龙。

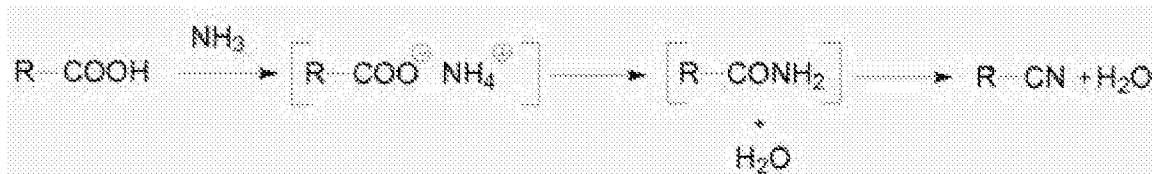
[0007] 在用于制备聚酰胺类型聚合反应单体的工业中,存在仅仅很少使用天然油作为原材料的方法的实例。使用脂肪酸作为原材料的工业方法的少有的实例之一是使用蓖麻油酸甲酯(其从蓖麻油提取)、11-氨基十一烷酸甲酯(其是用于合成Rilsan 11®的基料)的制备方法。这种方法描述在由Editions TECHNIP(1986)出版的A. Chauvel等的著作“Les Procédés de Pétrochimie”中。11-氨基十一烷酸以多个步骤获得。第一步涉及蓖麻油在碱性介质中的甲醇分解,产生蓖麻油酸甲酯,其随后经受热解以一方面得到庚醛和另一方面得到十一碳烯酸甲酯。后者通过水被转化为酸形式。形成的酸随后经受溴氢化作用以得到  $\omega$ -溴化的酸,其通过氨解作用被转化为11-氨基十一烷酸。

[0008] 此后,申请人已经继续他们的基于使用天然油(其是油酸、蓖麻油酸、acide lesquerolique、芥酸或者其它酸的来源)合成这些高级单体的方法的工作。由此,本申请人已经开发出一种途径,其中酸官能在方法期间通过腈化(氨化作用)被转化为腈官能团,以在通过使用丙烯酸酯的氧化裂解或者复分解在分子中引入酸或者酯官能团之后,在该转化结束时被还原成伯胺官能团。正是在这种背景下,申请人提交专利申请W02010/055273,其包括该方法的不同实施方案,它们所有涉及形成  $\omega$ -不饱和脂族腈。

[0009] 在本发明的方法中,一个重要的步骤是不饱和脂肪酸的酸/酯官能团的腈化。

[0010] 用于从脂肪酸合成腈的反应流程可以总结如下。

[0011]



[0012] 存在两种类型的基于这种反应流程的方法：在液相中(通常间歇)的方法和在蒸汽相中(通常连续)的方法。

[0013] 在间歇法(液相)中,使脂肪酸或者脂肪酸的混合物与催化剂一起进料,该催化剂通常是金属氧化物,更通常是氧化锌。在搅拌下使该反应介质升至大约150°C,然后开始引入气态氨。在第一阶段,形成铵盐或者铵皂。然后使该反应介质的温度升至约250°-300°C,一直引入氨。该铵盐转化为酰胺,同时释放第一水分子。然后,在第二阶段中并且借助于催化剂,酰胺转化为腈,同时形成第二水分子。连续地从反应器中除去这些形成的水,同时该水携带出未反应的氨和少量更轻的脂肪链。

[0014] 在(连续的)气相方法中,在催化剂存在时,使进料蒸发并且使其与在250至600°C的温度的氨接触。这种催化剂通常选自金属(如Zr、Ta、Ga、In、Sc、Nb、Hf、Fe、Zn、Sn)的氧化物(单独使用或者作为混合物)或者氧化铝、二氧化硅、氧化钽组成的金属氧化物类,特别是掺杂的氧化铝。

[0015] 这些反应,以它们不同形式,在“Encyclopédies Ullmann”,第A2卷第20页和“Kirk Othmer”第2卷,第411-412页中提到,并且已经是特别由KAO公司提交的很多专利的主题。可以提到专利US6005134、6080891和7259274,它们描述了在钛催化剂存在时在液相中从脂肪酸合成脂族腈。对于相同的申请人和对于相同类型的方法,可以指出使用铌催化剂的日本申请No.11-117990(26/04/1999),和使用锆催化剂的No.9-4965(14/01/1997)。还可以提到专利US No.4801730,其描述了在液相中甘油酯的腈化,和以Lion Corp名义的13/03/1991的日本申请(公开号JP4283549),其涉及在气相中合成腈。

[0016] 在已经进行的研究中,本申请人已经观察到腈化步骤起重要作用,特别由于它对 $\omega$ -不饱和酸进行实施。因为,双键在链端的定位(并因此得到很少的保护)由于双键的转移而能够引起形成异构体。由于已经观察到这些现象,申请人注意到这种缺点可以通过使用酯而不是使用相应的酸进行实施而显著被限制,这允许在“更温和”条件下操作。事实上,由于酯的沸点低于相应的酸的沸点,使用酯可以获得更强的蒸气压。此外,通过在以气相或者混合液-气相连续运行的反应器中进行操作,与催化剂接触的反应剂的停留时间比在传统的(间歇)液相中显著地更低,这允许限制在该方法期间的异构化。

[0017] 现有技术基本描述了酸的液相腈化,其对气相的谈论忽略了末端双键的异构化的问题,它们的目的大大地不同于本发明方法的目的。

[0018] 本发明方法目的在于克服现有技术的缺点。

[0019] 本发明的目的是用于从分别包括10或者11个碳原子的 $\omega$ -不饱和酸或者酯合成包括11或者12个碳原子的 $\omega$ -氨基链烷酸或者酯的方法,特征在于它包括三个主要步骤:

[0020] 1) 在以气相或者以气-液混合相连续运行的反应器中,在固体催化剂存在时,通过氨的作用,使所述进料的式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$ 的 $\omega$ -不饱和酸/酯腈化,其中n是7或者8,R是H或者包含1至4个碳原子的烷基,然后

[0021] 2) 通过与式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_1$ 的丙烯酸酯的复分解使获得的式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 的腈转化,其中 $\text{R}_1$ 是H或者包含1至4个碳原子的烷基,和最后

[0022] 3) 使式 $\text{R}_1\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 化合物的腈官能团氢化还原,得到式 $\text{R}_1\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{n+2}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的氨基酸或者氨基酯。

[0023] 腈化步骤在连续地运行的反应器中进行实施,换句话说,其中该反应剂,无论是气体来源或者液体来源,根据预定流速连续地被引入到反应器中(和产品从该反应器被提取出)。

[0024] 在第一实施方案中,该两种反应剂可以以气态(纯的气相)被引入该反应器中。

[0025] 在另一实施方案(混合相)中,氨以气体形式被引入,而酯(酸)在任选的预热之后在催化剂床附近被引入到反应器中,至少部分地为具有确定的流速的液体形式以便在加热的催化剂床上以膜的形式流动(滴流床),与该加热的催化剂床接触时该液体的一部分被蒸发。该反应或者反应系列在与该催化剂的表面接触时,或者在它的紧邻附近时发生。这种“滴流床”技术是熟知的并且广泛地在石油工业中使用。氨流可以与酯流并流或者逆流。

[0026] 本发明方法使用每分子包含10个或者11个碳原子的 $\omega$ -不饱和酸或者酯作为进料。第一种--特别地9-癸烯酸甲基酯--以酯形式由ELEVANCE Renewable Sciences出售;第二种--特别地10-十一烯酸甲基酯--由ARKEMA公司在它的上述的基于蓖麻油的方法中进行制备,其中十一碳烯酸甲酯在热解之后获得。

[0027] 在第二步骤中使用的丙烯酸酯将选自丙烯酸,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸正丙基酯或者丙烯酸异丙基酯,或者丙烯酸正丁基酯,丙烯酸异丁基酯,丙烯酸仲丁基酯或者丙烯酸叔丁基酯。

[0028] 该方法的反应流程为如下:

[0029]



[0030]  $\text{R}_1\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{n+2}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。

[0031] 腈化步骤

[0032] 脂肪酸的催化腈化方法在通常为200至400°C,优选250至350°C的反应温度下进行实施。使 $\omega$ -不饱和脂肪酸/酯进料蒸发并且升至180至350°C的温度,与引入温度为150至600°C的氨接触。

[0033] 该压力为0.1至10个大气压(绝对压力),优选0.5至5,更优选1至3个大气压。

[0034] 在以气相进行实施的腈化步骤期间,在固体催化剂存在时,使 $\omega$ -不饱和脂肪酸酯蒸发并且升温至180至350°C(与引入温度为150至600°C的氨接触),压力为0.1至10个大气压,优选0.5至5,更优选1至3个大气压(绝对压力),反应温度优选为200°C至400°C。

[0035] 在完全气相的方法的实施方案中,反应剂的引入流速使得与固体催化剂的接触时间为1秒至300秒。在这种情况下,该接触时间通过如下计算的比率进行测定: {催化剂的体积(升)×3600} / {[不饱和酯的流速(摩尔/小时)+氨的流速(摩尔/小时)]×22.4}=接触时间(秒)。

[0036] 在该方法的变型中, $\omega$ -不饱和脂肪酸酯的腈化步骤根据“滴流床”技术以混合相

进行实施,  $\omega$ -不饱和脂肪酸酯, 任选地被预热, 逐渐地以漫流液体形式通过固体催化剂上方, 该固体催化剂被加热至这样的温度, 该温度使得该酯的逐渐部分蒸发, 这允许与在该催化剂的表面接触的或者在它的紧邻附近处的氨发生反应。该反应温度通常为200至400°C, 优选为250至350°C。酯的引入流速使得液相在反应器中的平均停留时间低于1小时, 优选低于30分钟。这种接触时间通过以下计算进行确定: 催化剂体积(升)/不饱和酯的流速(在25°C的液体升/小时), 或者液体每小时液态体积流速的倒数。

[0037] 在这种实施方案中, 可以以并流方式工作, 即, 气体流和液体流是下降的, 或者以逆流方式工作, 即气体流是上升的和液体流是下降的。这种后者变型在本发明的方法中是优选的。该逆流形式, 其中气体上升和酯下降, 对于限制该形成的腈的水解可以是特定有利的。因为在这种构型中, 在底部注入氨, 水和醇在顶部流出; 酯在顶部进入, 和腈在底部流出。因此, 在底部, 腈和氨的浓度是高的, 和在顶部, 酯、水和醇的浓度是高的, 和氨的浓度是较低的。因此可以使平衡, 特别地腈的水解(其再产生酸)的平衡移动。

[0038] 该反应剂的 $\text{NH}_3$ /脂肪酯的摩尔比为1至50, 优选3至30, 更优选5至20。

[0039] 该反应在固体催化剂存在时进行实施。

[0040] 这种催化剂选自自由单独或者混合的金属(如Zr、Ce、Ti、Mo、W、V、S、P、Ta、Ga、In、Sc、Nb、Hf、Fe、Zn、Sn、Al、Si)的氧化物组成的金属氧化物或混合氧化物家族。构成该催化剂的氧化物或者混合氧化物可以使用其它金属进行掺杂以便提高催化性能。适合于该应用的掺杂剂包括以下: 稀土、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Gd、Ho、Yb、以及Cu、Ni、Fe、Pb、Sn、In、Mn、Co、Mo、W、Nb、Zn、Cr、Si、Mg、Ca、Sr、Sc、Y。

[0041] 在本发明的方法中优选的催化剂是基于锆、铈、钛、铌或者铝的氧化物。

[0042] 与氧化锆一起, 将使用稀土(以5-50 mol%, 优选8%-15%的量), 以及P、S、Cu、Ni、Fe、Pb、Sn、In、Mn、Mo、W、Nb、Zn、Cr、Si(以1%-30%, 优选高于5%的量)作为掺杂剂。

[0043] 与二氧化铈一起, 优选将使用:Mg、Ca、Sr、Sc、Y和稀土(以1%至50%, 优选大于10%的量)作为掺杂剂。

[0044] 与二氧化钛一起, 优选W、Mo、P、S、Fe、Nb、Sn、Si(以1%-50%, 优选5%至20%的量)作为掺杂剂。

[0045] 作为用于制备催化剂的方法, 多种方法可适用, 包括共沉淀、雾化、混合和浸渍。可以使用不同形式的氧化物的前体, 特别为氧化物、硝酸盐、碳酸盐、氯化物、硫酸盐(包括含氧硫酸盐)、磷酸酯、有机金属化合物、乙酸盐和乙酰丙酮酸盐形式。在催化剂的制备中还可以使用硫酸盐或者磷酸盐形式的盐, 在S或者P用作该催化剂的掺杂剂的情况下。在那种情况下, 从锆或者钛的含氧硫酸盐制备催化剂产生适合于本发明方法的催化剂。

[0046] 该催化剂具有10-500  $\text{m}^2$ /克, 优选40-300  $\text{m}^2$ /克的比表面积。

[0047] 该催化剂通过根据所使用的反应器类型是适合的技术而进行成型。

[0048] 多种反应器工艺可以适合于本发明方法: 固定床反应器、气相流化床反应器。

[0049] 对于固定床反应器, 催化剂以1至10 mm粒度的粒子形式, 或者以多孔整料形式存在。这时该催化剂可以具有各种形式: 珠、柱体--空心或非空心--棒等等。该反应器仅仅以气相进行使用或以滴流床(其中气相与液相同时存在)进行使用。

[0050] 该反应器可以以流化床进行使用。在这种情况下, 催化剂以粉末的形式存在, 该粉末的直径为40至500微米, 优选平均粒度为80至250微米。 $\text{NH}_3$ 反应剂的气体流速(在反应器

中的主要气体)足以确保固体的流化。该脂肪酸和酯具有高沸点,可以有利地将这些仍然为液体的反应剂直接地注入到固体的流化床中,与该热催化剂的接触确保反应剂的快速蒸发,以及提高气体体积(其确保流化)。反应器的温度部分地通过在高温的液体和气体反应剂的进入进行调节,并且部分地通过安装在反应器内的用于载热流体的循环的épingles进行调节。

[0051] 复分解步骤

[0052] 复分解反应很长时间以来是已知,虽然它们的工业应用是相对受限制的。关于它们在转化脂肪酸(酯)中的使用,可以参考J. C. Mol的文章“Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oil”在Topics in Catalysis中,vol.27,Nos.1-4, February 2004,p.97(Plenum Publishing)。

[0053] 复分解反应的催化已经是许多研究的主题和复杂的催化剂体系的开发也如此。例如,可以提到由Schrock等开发的钨络合物(J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 2771或Basset等 Angew. Chem.,Ed. Engl. 31(1992)628。最近已经出现被称为“Grubbs”的催化剂(Grubbs等,Angew. Chem.,Ed. Engl. 34 (1995) 2039和Organic Lett. 1(1999)953),其是钨-苯亚甲基络合物。它是均相催化。还已经开发了基于被沉积在氧化铝或者二氧化硅上的金属,如铼、钼和钨的多相催化剂。

[0054] 最后,已经对获得固定催化剂实施了研究工作,即,其活性成分是均相催化剂的活性成分,尤其钨-碳烯络合物,但是被固定在惰性载体上的催化剂。这些研究的目的是增强交叉复分解反应相对于副反应(如在接触的反应剂之间的“同源复分解(homo-metathesis)”)的选择性。该研究不仅涉及催化剂的结构而且涉及反应介质的迎角(incidence)和可以被引入的添加剂。它们还涉及在反应之后回收催化剂的方法。

[0055] 在本发明的方法中,将可以使用任何活性和选择性的复分解催化剂。然而,优选地将使用钨基催化剂。

[0056] 与丙烯酸酯类型化合物的交叉复分解反应在非常熟知的条件下进行实施。反应温度为20至100℃,通常在大气压下,在惰性气体流中或者在部分真空下,以允许在钨基催化剂存在时乙烯容易释放。

[0057] 钨催化剂优选地选自以下通式的带电荷或者不带电荷的催化剂:

[0058]  $(X1)_a(X2)_bRu(\text{碳烯}C)(L1)_c(L2)_d$

[0059] 其中:

[0060] ·a、b、c和d是整数,其中a和b等于0、1或2;c至d等于0、1、2、3或4,

[0061] ·X1和X2,其是相同或者不同的,每个表示带电荷或者不带电荷的单齿或者多齿配体;作为实例,可以提到卤化物、硫酸盐、碳酸盐、羧酸盐、醇盐、酚盐、酰胺、甲苯磺酸盐、六氟磷酸盐、四氟硼酸盐、bis-triflylamidure、四苯基硼酸盐和衍生物。

[0062] ·X1或X2可以与L1或L2(Y1或Y2)结合或者与(碳烯C)结合以便在钨上形成双齿(或者螯合物)配体,和

[0063] ·L1和L2,其是相同或者不同的,是给电子配体,如膦、亚磷酸酯、亚膦酸酯、次亚膦酸酯、肼、stilbine、烯炔或者芳炔、羰基化合物、醚、醇、胺、吡啶或者衍生物、亚胺、硫醚或者杂环碳烯,

[0064] ·L1或L2可以与(碳烯C)结合以便形成双齿或者螯合物配体。

[0065] 该(碳烯C)可以通过以下通式表示: $C_{-}(R1)_{-}(R2)$ ,其中R1和R2是相同的或者不同的,如氢或者任何其它饱和或者不饱和的、环状、接枝或者直链烃基团,或者芳族基团。作为实例,可以提到钌与亚烷基的络合物,或者与累积多烯的络合物,如亚乙烯基络合物 $Ru=C=CHR$ ,或者亚丙二烯基络合物 $Ru=C=C=CR1R2$ ,或者亚茛基络合物。

[0066] 允许改善钌络合物在离子液体中的保留的官能团可以被接枝在至少一个配体X1、X2、L1、L2上或者在碳烯C上。这些官能团可以是带电荷或者不带电荷的,如,优选酯、醚、硫醇、酸、醇、胺、含氮杂环、磺酸根、羧酸根、季铵、胍鎓、季化磷鎓、吡啶鎓、咪唑鎓、吗啉鎓或者铈。

#### [0067] 氢化步骤

[0068] 从不饱和脂肪腈-(酸)酯合成 $\omega$ -氨基-酯类或者 $\omega$ -氨基-脂肪酸的步骤涉及传统的氢化(在如上所述的百科全书中在相同的部分和章节中提到的)。腈官能团的氢化自动地引起在该分子中存在的双键的饱和。

[0069] 腈官能团还原为伯胺是技术人员熟知的。氢化可以在贵金属(Pt、Pd、Rh、Ru等)存在时在20至100°C的温度在1-5巴的压力下进行实施。它还可以在基于铁、镍或者钴的催化剂存在时进行实施,其可引起更严酷的条件,大约150°C的温度和几十巴的高压。该催化剂是数目众多的,但是优选使用阮内镍和阮内钴。为了促进伯胺的形成,采用氨的分压进行操作。

[0070] 优选地,使腈-脂肪(酸)酯还原为 $\omega$ -氨基-酯或者 $\omega$ -氨基-脂肪酸的步骤涉及使用任何传统的催化剂,优选地阮内镍和阮内钴的氢化。

[0071] 处理的进料优选为 $\omega$ -不饱和脂肪酸酯的形式。

[0072] 本发明方法是通过随后给出的非限制性实施例进行说明。

#### [0073] 实施例1:腈化

[0074] 使用具有48m<sup>2</sup>/g比表面积的由Saint-Gobain公司生产的Anatase ST 31119类型二氧化钛作为催化剂的活性元素。该二氧化钛用偏钨酸铵溶液进行浸渍以得到5%重量的均匀氧化钨沉积物。该固体随后在空气流中在400°C锻烧2小时。

[0075] 将1g催化剂放置于直径10mm的管式反应器中。将碳化硅放置在催化剂床上方,该碳化硅确保反应剂预热。该反应器用氨和十一碳烯酸甲酯的气体混合物(摩尔比为5/1)并以600 h<sup>-1</sup>的VVH(即大约5秒的接触时间)进行供料。该反应剂在进入反应器之前非常快速地被预热至250°C。在反应后,气体被冷却至大约120°C,以允许腈和未转化的反应剂冷凝,并且以使氨以及产生的水和甲醇保持为气相。反应的产物随后通过色谱法进行分析。

[0076] 在300°C的反应温度时,十一碳烯酸甲酯的转化率为99.5%,腈的产率为96%。10-氰基癸烯( $\omega$ -不饱和腈)的选择性为95%,相对于产生的全部腈。

#### [0077] 实施例2(对比)

[0078] 该实施例举例说明使10-十一碳烯酸转化为式 $CN-(CH_2)_8-CH=CH_2$ 腈的传统液相腈化步骤。

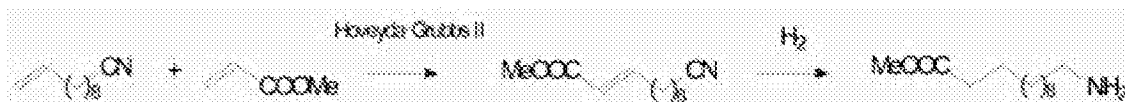
[0079] 间歇地进行实施10-十一碳烯酸(3.5克)的腈化反应以形成式 $CN-(CH_2)_8-CH=CH_2$ 的 $\omega$ -不饱和腈。该反应介质以1°C/分钟的速度升至160°C。当已经稳定地达到160°C时,开始引入氨(0.417升/千克酸·分钟),并且维持这种温度直至该介质的酸度指数的降低至0.1 mg KOH/克。温度随后升高至265°C(该温度通过在该操作压力下该介质的强烈蒸发进行限

制)。在18小时之后停止该反应。在合成过程中,使位于该反应器下游的分凝器维持在130℃。在氧化锌催化剂(相对于酸0.0625%重量)存在时在大气压实施该反应。形成的水的连续除去夹带过量氨并且允许该反应快速完成。回收2.6 g腈,其通过真空蒸馏进行分离。 $\omega$  不饱和腈占获得的腈的90%。

#### [0080] 实施例3:交叉复分解

[0081] 该实施例举例说明式 $\text{CN}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的十一碳烯腈与丙烯酸甲酯的交叉复分解反应,使用Hoveyda-Grubbs II催化剂:

[0082]



[0083] 在使用氮气吹扫的50ml Schlenk试管中,用83mg 10-十一碳烯腈(0.5 mmol)、86mg 丙烯酸甲酯(1mmol)和10ml在二苯酮钠上蒸馏的甲苯进行进料。加入9.5mg第二代Hoveyda-Grubbs催化剂( $1.5 \times 10^{-2}$  mmol),在100℃加热该混合物1小时。

[0084] 通过气相色谱法的分析显示10-十一碳烯腈的转化率为100%和不饱和腈-酯的产率为98%。

#### [0085] 实施例4:氢化

[0086] 然后将从实施例3获得的反应介质转移到50ml Parr瓶(bomb)(其填充至22 ml)。加入10mg 1%Pd/C催化剂和17mg叔丁醇钾(0.15 mmol)和在20巴氢气下加压。在磁力搅拌下在80℃加热48小时。

[0087] 通过气相色谱法的分析显示不饱和腈-酯的转化率为90%和12-氨基十二烷酸甲基酯的产率为64%。

#### [0088] 实施例5(对比)

[0089] 该实施例举例说明使10-十一碳烯腈转化为式 $\text{CN}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}_2$ 腈的传统液相腈化步骤。

[0090] 间歇地并且在液相中实施10-十一碳烯腈的酯(3.77g)的腈化反应以形成式 $\text{CN}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的 $\omega$ -不饱和腈的腈化反应。如同实施例2进行操作。以1℃/分钟的速度使该反应介质加热至160℃。当稳定地达到160℃时,开始氨的引入(0.417升/千克酸·分钟)。在存在酯时,酸度指数保持低的。随后使温度升高至240℃(温度受甲酯的沸点限制)。该反应使用甲酯的完全回流进行实施,并因此是非常难以进行的,并且消耗能量的。该反应温度随着甲酯的转化逐渐提高,由于希望的产物:10-十一碳烯腈的沸腾而到最高值。在18 小时之后停止该反应。在整个合成中,使位于该反应器下游的分凝器维持在130℃。在氧化锌催化剂存在时在大气压实施该反应(相对于酸0.0625%重量)。形成的水的连续去除夹带过量氨并且允许该反应快速完成。回收1.2 g腈,其通过真空蒸馏进行分离。 $\omega$  不饱和腈占获得的腈的85%。

#### [0091] 实施例6:腈化

[0092] 通过氯化铌的水解(直至在该硝酸银试验中的洗液中不存在氯化物)然后在300℃在空气中煅烧1小时而新鲜制备的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 用作为催化剂。

[0093] 将5g催化剂放置于直径10mm的管式反应器中。将碳化硅放置在催化剂床上方,碳化硅确保反应剂的预热。该反应器用氨和十一碳烯腈甲酯的气体混合物(摩尔比为30/1)以

120 h<sup>-1</sup>的VVH(即,大约30秒的接触时间)进行供料。在进入该反应器之前该反应剂非常快速地被预热至200℃。在反应后,气体被冷却至大约120℃,以允许腈和未转化的反应剂的冷凝,并且以使氨以及产生的水和甲醇保持为气相。反应的产物随后通过色谱分离法进行分析。

[0094] 在250℃的反应温度下,十一碳烯酸甲酯的转化率为97%,腈的产率为95%。10-氰基癸烯或者10-十一碳烯腈( $\omega$  不饱和腈)的选择性为96%,相对于全部产生的腈而言。