ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 2366-95

(13) A3

6(51) C 07 C 51/16

(22) 13.09.95

(32) 16.09.94

(31) 94/9411050

(33) FR

(40) 15.05.96

(71) RHONE-POULENC CHIMIE, Courbevoie Cedex, FR;

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

(54) Způsob výroby mono- a dikarboxylových kyselin z nenasycených mastných kyselin a/nebo jejich derivátů

(57) Předložený vynález se týká způsobu výroby karboxylových kyselin z nasycených mastných kyselin a/nebo jejich derivátů. Způsob podle vynálezu je charakterizován tím, že obsahuje tyto stupně: stupeň, který spočívá v oxidaci nenasycené mastné kyseliny ve formě kyseliny a/nebo jejího esteru, s použitím peroxidu vodíku, v přítomnosti oxidu kovu nebo karboxylové kyseliny, použité popřípadě v kombinaci s katalyzátorem na bázi ruthenia, stupeň, který spočívá v reakci reakční směsi z předcházejícího stupně s dusičnou kyselinou v přítomnosti katalyzátoru na bázi vanadu, popřípadě použitého v kombinaci s pomocným katalyzátorem, a potom stupeň izolace mono-a dikarboxylových kyselin. Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný pro výrobu nasycených mono-a dikarboxylových kyselin, získaných z nenasycených kyselin, jako je olejová kyselina nebo z olejů a tuků.

ČÍL.
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
13. IX. 95
DOŠLO
č.j.

Způsob výroby mono- a dikarboxylových kyselin z ~~nenasycených~~ mastných kyselin a/nebo jejich derivátů

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby karboxylových kyselin z nenasycených mastných kyselin a/nebo jejich derivátů.

Ozvláště se tento vynález týká způsobu výroby monofunkčních a difunkčních alifatických karboxylových kyselin z nenasycených mastných kyselin ve formě kyselin nebo esterů a zejména ve formě triglyceridů.

Dosavadní stav techniky

Byly navrženy různé způsoby pro přípravu karboxylových kyselin z nenasycených mastných kyselin.

Poměrně starý proces, popsaný v USA patentovém spise č. 2 773 095, spočívá v provedení oxidace zmíněných sloučenin tak, že se podrobí oxidaci pomocí zředěné dusičné kyseliny pod tlakem. Oxidace olejové kyseliny poskytne pelargonovou kyselinu a azelaovou kyselinu. Ovšem selektivita této reakce, provedené podle zmíněného USA patentového spisu č. 2 773 095, je nízká, protože je pozorována přeoxidace, jejímž výsledkem je vznik nižších monokyselin a dikyselin.

Dále je podle USA patentového spisu č. 2 865 937 známa příprava mono- a dikarboxylových kyselin z nenasycených mastných kyselin, zejména z olejové kyseliny, a to tak, že se výchozí surovina podrobí štěpení ozonolýzou, která je následována oxidačním rozkladem. Největší nevýhodou procesu tohoto typu jsou omezení daná náklady, které vyplývají z použití ozonu.

Další proces, rovněž nákladný, je popsán ve francouzském patentovém spise č.2 101 729. V jednom příkladu přípravy je zmíněna oxidace olejové kyseliny peroxidem vodíku, následovaná hydrolýzou pomocí kyseliny sírové, izolací s použitím rozpouštědla a dalším oxidačním stupněm, který se provádí s použitím perkar-

boxylové kyseliny v přítomnosti iontů kovu. Kromě mnoha popsaných stupňů je nutno se zmínit o vysokých nákladech na použité reakční složky.

Všechny tyto způsoby nejsou uspokojující, protože je nesnadné, aby byly převedeny do průmyslového měřítka, dále to jsou nízké výtěžky reakcí a ekonomické důvody.

Účelem tohoto vynálezu je mít k dispozici takový způsob, který by umožnil předejít výše zmíněným nevýhodám.

Podstata vynálezu

Nyní byl nalezen způsob výroby mono- a dikarboxylových kyselin z nenasycených mastných kyselin a/nebo jejich derivátů a ten tvoří předmět tohoto vynálezu, který je charakterizován tím, že sestává z těchto stupňů:

ze stupně, který spočívá v oxidaci nenasycené mastné kyseliny v podobě kyseliny a/nebo esteru působením peroxidu vodíku, v přítomnosti oxidu kovu nebo karboxylové kyseliny, popřípadě použitých v kombinaci s katalyzátorem na bázi ruthenia,

ze stupně, který spočívá v reakci reakční směsi, rezultující z předcházejícího stupně, s kyselinou dusičnou v přítomnosti katalyzátoru na bázi vanadu, použitého popřípadě v kombinaci s pomocným katalyzátorem, a nakonec

ze stupně izolace mono- a dikarboxylových kyselin.

Způsob podle vynálezu zahrnuje první operaci, a to kontrolovanou oxidaci výchozí suroviny, což umožňuje limitovat spotřebu peroxidu vodíku, která vede ke tvorbě meziproduktu, v němž jsou dvojné vazby oxidovány za vzniku opoxidového můstku a/nebo dvou vicinálních hydroxylových skupin.

Stupeň štěpení a oxidační hydrolýzy, provedený s použitím dusičné kyseliny, bez izolace meziproduktu, je spojen v jeden sled, čímž je umožněno získání žádaných mono- a dikarboxylových kyselin.

Způsob podle vynálezu je výhodný zejména tím, že umožňuje získání zmíněných kyselin s dobrou reakční selektivitou.

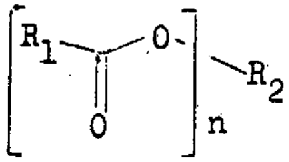
Navíc umožňuje snížení nákladů na reakční složky, což je zcela v souladu s průmyslovým využitím.

Posléze jiná výhoda, která není nijak nevýznamná, záleží v tom, že proces může být realizován nejen pouze s nenasycenými mastnými kyselinami, například s olejovou kyselinou, nýbrž může také vycházet z nenasycených mastných kyselin ve formě triglyceridů, což dovoluje přímé použití olejů nebo tuků, které tyto triglyceridy obsahují.

Způsob podle vynálezu tedy umožňuje výhodné použití olejů, zejména řepkového a slunečnicového oleje, které jsou komerčně snadno dostupné ve velkém množství.

Způsob podle vynálezu je upotřebitelný u jakékoliv mastné kyseliny, která obsahuje alespoň jednu dvojnou vazbu.

Tuto kyselinu může představovat obecný vzorec I



/I/,

ve kterém

n je celé číslo rovné 1, 2 nebo 3,

R_1 značí přímou nebo rozvětvenou alkenylovou nebo alkadienylovou skupinu, která obsahuje od 4 až do 40 atomů uhlíku,

R_2 může mít tyto významy:

když n = 1, R_2 značí atom vodíku, alkylovou skupinu, která s výhodou obsahuje od 1 až do 6 atomů uhlíku, popřípadě obsahuje jednu nebo více hydroxylových skupin,

když n = 2, R_2 značí alkylenovou nebo alkenylovou skupinu, která s výhodou obsahuje od 1 až do 6 atomů uhlíku, popřípadě má jednu nebo více hydroxylových skupin,

když n = 3, R_2 značí alkylovou skupinu, která obsahu-

je 3 atomy uhlíku.

Použité sloučeniny s výhodou odpovídají obecnému vzorce I, ve kterém R_1 značí alkenylovou skupinu, která obsahuje od 6 až do 22 atomů uhlíku a má od 1 až do 5 dvojných vazeb, s výhodou od 1 až do 3, a R_2 značí atom vodíku nebo alkylovou skupinu, která obsahuje od 1 až do 4 atomů uhlíku

a popřípadě má od 1 až do 2 hydroxylových skupin, když n = 1, dále diethylenovou nebo propylenovou skupinu, která popřípadě obsahuje jednu hydroxylovou skupinu, když n = 2, nebo 1,2,3-propantriylovou skupinu, když n = 3.

Příklady nenasycených mastných kyselin, které mohou být uvedeny, jsou nenasycené mastné kyseliny, obsahující pouze jednu dvojnou vazbu, jako je myristolejová kyselina, palmitolejová kyselina, olejová kyselina, spermacetová kyselina, kyselina z tresčího oleje, eruková kyselina, gadolejová kyselina, linderová /dodecenová/ kyselina, petroselová /6-oktadecenová/ kyselina,

nenasycené mastné kyseliny, které mají dvě dvojné vazby, jako je linolová kyselina,

nenasycené mastné kyseliny, které mají tři dvojné vazby, jako je linolenová kyselina,

nenasycené mastné kyseliny, které mají více než čtyři dvojné vazby, jako je arachidonová kyselina, isanová kyselina, stearodonová kyselina a klupanodová kyselina,

nenasycené mastné kyseliny, které mají jednu hydroxylovou skupinu, jako je ricinolejová kyselina, a jejich směsi.

Z výše uvedených kyselin jsou s výhodou používány tyto mastné kyseliny: palmitolejová kyselina, olejová kyselina, petroselová kyselina, eruková kyselina, linolová kyselina, linolenová kyselina a ricinolejová kyselina.

Přírodním zdrojem mastných kyselin jsou oleje a tuky.

Způsob podle vynálezu je obzvláště výhodný tím, že umožňuje vycházet z přírodních olejů a tuků, což jsou estery glycerolu. Obsahují směsi triglyceridů mastných kyselin obvykle ve směsi s nasycenými mastnými kyselinami.

Zdroje olejů živočišného původu, které by měly být zmíněny, jsou, kromě jiných, spermacetový olej, tresčí olej, velrybí tuk, tulení tuk, olej ze sardinek, olej ze sleďů, olej z máčky skvrnité, olej z tresčích jater, paznehtový olej a hovězí, vepřový, koňský a skopový tuk /lůj/.

Příklady zdrojů rostlinných olejů, které by měly být zmíněny, jsou, kromě jiných, řepkový olej, slunečnicový olej, podzemnicový olej, olivový olej, ořechový olej, kukuřičný olej, sojový olej, lněný olej, konopný olej, olej z hroznových zrnek, koprový olej, palmový olej, bavlníkový olej, babasový olej, jojobový olej, sezamový olej a ricinový olej.

Níže uvedené oleje se přednostně používají při způsobu podle vynálezu: řepkový olej, slunečnicový olej, sojový olej, lněný olej a ricinový olej.

Je rovněž možné vycházet z esterů odpovídajících zmíněným kyselinám, zejména z methyl-, ethyl- a propylesterů a ještě významnější je zmínit se o produktech methanolýzy, obzvláště olejů a ještě výhodněji řepkových olejů.

V následujícím popise tohoto vynálezu je termín ''nenasycená mastná kyselina'' používán obecně a vztahuje se jak na nenasycené mastné kyseliny, a to, přesně řečeno, na ně buď samotné nebo ve směsi, tak i na jejich esterovou nebo triglyceridovou formu.

V souladu se způsobem podle vynálezu se oxidace nenasyceného výchozího materiálu provádí peroxidem vodíku.

Peroxid vodíku, používaný při způsobu podle vynálezu, může být ve formě vodného roztoku.

Koncentrace vodného roztoku peroxidu vodíku je obvykle nejméně 20 % hmot. peroxidu vodíku a s výhodou v rozmezí od 20 až do 70 % hmot.

Množství použitého peroxidu vodíku je funkcí počtu dvojných vazeb, které mají být oxidovány a které jsou obsaženy ve výchozím materiálu. Obecně se používá takové množství, které se rovná množství stechiometrickému nebo jeho malý přebytek, který je v rozmezí od 0 až do 50 %, s výhodou v rozmezí od 1 až do 20 %.

První stupeň způsobu podle vynálezu lze provádět různými alternativními formami, které se liší tím, co se používá v kombinaci s peroxidem vodíku.

Jedno provedení způsobu podle vynálezu spočívá v přidávání karboxylové kyseliny k peroxidu vodíku, což umožňuje tvorbu perkyseliny in situ.

Karboxylové kyseliny, které jsou vhodné k použití, mohou být mono- nebo polykarboxylové kyseliny. Jsou to sloučeniny, které neobsahují dvojné vazby.

Odpovídají především následujícímu obecnému vzorci II

$$R_3 - COOH \qquad /II/,$$

v kterémžto obecném vzorci R_3 značí uhlovodíkovou skupinu, která obsahuje od 1 až do 22 atomů vodíku, která může být přímá nebo rozvětvená, dále nasycenou acyklickou alifatickou skupinu nebo monocyklickou či polycyklickou nasycenou cykloalifatickou skupinu.

Zmíněná skupina R_3 může nést další funkční skupinu COOH; může rovněž nést i jiné substituenty, například alkoxylové skupiny nebo atomy halogenu, s tou podmínkou, že neruší při reakci.

R_3 značí především přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu, která obsahuje od 1 až do 22 atomů uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu, která obsahuje od 5 až do 7 atomů uhlíku.

Příklady vhodných karboxylových kyselin, které stojí za zmínku a které mohou být používány při způsobu podle vynálezu, jsou alifatické monokarboxylové kyseliny, jako je mravenčí kyselina, octová kyselina, propionová kyselina, valerová a kapronová kyselina, alifatické dikarboxylové kyseliny, jako jsou jantarová kyselina a adipová kyselina a cykloalifatické kyseliny, jako jsou cyklopentankarboxylová kyselina a cyklohexankarboxylová kyselina.

Z výše uvedených karboxylových kyselin, které jsou výhodně používány, stojí za zmínku nasycené alifatické karboxylové

kyseliny, přičemž přednost mají mravenčí kyselina nebo octová kyselina.

Je rovněž výhodné používat takovou karboxylovou kyselinu, která se izoluje z produktů vzniklých v průběhu postupu podle vynálezu a především lze uvést pelargonovou kyselinu, azelaovou kyselinu a stearovou kyselinu.

Není to odbočení od rozsahu tohoto vynálezu, když se použije přímo karboxylová perkyselina, místo aby se připravovala in situ, nebo takový prekurzor karboxylové kyseliny, ze kterého se za oxidačních reakčních podmínek kyselina vytvoří.

Množství použité karboxylové kyseliny se může měnit v širokém rozmezí. Může sahat od katalytického množství až k množství stechiometrickému.

Pro upřesnění, molární poměr peroxidu vodíku ke karboxylové kyselině lze měnit v rozmezí od 10 až do 500 %, s výhodou v rozmezí od 10 až do 40 %.

Podle modifikovaného alternaticního způsobu je rovněž možné podle vynálezu uskutečnit oxidaci nenasycené mastné kyseliny s použitím peroxidu vodíku, v přítomnosti karboxylové kyseliny a katalyzátoru na bázi ruthenia.

Jako katalyzátor může být použita jakákoliv sloučenina ruthenia.

Příklady sloučenin, které by mohly být uvedeny jako upotřebitelné katalyzátory podle vynálezu, jsou, kromě jiných, chlorid ruthenitý, chlorid rutheničitý, fluorid rutheničný, oxid ruthenatý, oxid rutheničitý, amoniakalizovaný rutheniumoxychlorid $Ru_2/OH_2/Cl_4.7NH_3.5H_2O$ a rutheniumacetát.

Výhodnou volbu katalyzátoru na bázi ruthenia představuje chlorid ruthenitý.

Používané množství katalyzátoru na bázi ruthenia, vyjádřené jako hmotnostní poměr peroxidu vodíku ke katalyzátoru, se může pohybovat ve výhodném rozmezí od 1 až do 35 %, s výhodou v rozmezí od 3 až do 10 %.

Další alternativní způsob provedení prvního stupně kontrolované oxidace, který je zahrnut ve způsobu podle vynálezu, spočívá v provedení oxidace nenasycené mastné kyseliny peroxidem vodíku v přítomnosti kovu skupiny VIa Periodické soustavy prvků jako katalyzátoru.

Pokud se týká definice prvků, níže se odkazuje na Periodickou soustavu prvků, která byla publikována v časopise Bulletin de la Société Chimique de France, č. 1 /1966/.

S výhodou se používá katalyzátor na bázi wolframu a/nebo molybdenu.

Katalyzátor se s výhodou volí ze skupiny obsahující wolframovou kyselinu, fosfowolframovou kyselinu, molybdenovou kyselinu a fosfomolybdenovou kyselinu.

Katalyzátor je tedy s výhodou v podobě kyseliny. Je možno vycházet buď přímo z výše uvedených sloučenin nebo je připravovat in situ z jejich oxidů nebo solí.

Příklady katalyzátorů na bázi molybdenu, které by měly být zmíněny, jsou zejména:

halogenidy molybdenu, například fluorid molybdenový, chlorid molybdenitý, chlorid molybdeničitý nebo molybdeničný a bromid molybdenatý, bromid molybdenitý nebo molybdeničitý,

hydroxidy molybdenu $Mo/OH/_3$, $MoO/OH/_3$ nebo $Mo_2O_3 . 3H_2O$,

oxidy molybdenu, například molybdendioxid, -trioxid, -pentaoxid nebo -seskvioxid,

oxyhalogenidy molybdenu, například molybdenoxydifluorid nebo -oxytetrafluorid, molybdenoxydichlorid, -oxytrichlorid, -oxytetrachlorid, -oxypentachlorid, oxychlorid molybdenové kyseliny a molybdenoxydibromid,

molybden-metafosfát,
fosfomolybdenan amonný,
molybdenan amonný.

Pokud se týká katalyzátoru na bázi wolframu, je možné vycházet především ze sloučenin, jako jsou:

halogenidy wolframu, například fluorid wolframový, chlorid wolframnatý, chlorid wolframičitý, chlorid wolframičný nebo wolframový, bromid wolframnatý, bromid wolframičný nebo wolframový,

oxidy wolframu, jako je wolframdioxid, -trioxid,-pentaoxid nebo -seskvioxid,

oxyhalogenidy wolframu, například wolframoxytetrafluorid, wolframoxydichlorid a -oxytetrachlorid a wolframoxydibromid a -oxytetrabromid,

wolfram-metafosfát,
wolframan amonný,
fosfowolframan amonný.

Množství katalyzátoru na bázi wolframu a/nebo molybdenu, vyjádřené jako hmotnostní poměr peroxidu vodíku ke katalyzátoru, se může pohybovat ve výhodném rozmezí od 1 až do 35 %, nejlépe v rozmezí od 3 až do 10 %.

Katalyzátory ve formě kyseliny vzniknou tehdy, když se vychází z výše uvedených sloučenin a přidá se k nim malé množství silné kyseliny.

Pojem silná kyselina se v tomto vynálezu vztahuje na kyselinu, která má ve vodě hodnotu pKa nižší než -0,1 a s výhodou nižší než -1,0.

Hodnota pKa je definována jako disociační konstanta iontů dvojice kyselina/báze, když se použije voda jako rozpouštědlo.

Zde je vhodné se zmínit obzvláště o oxykyselinách, ať obsahují halogen nebo ne, jako je dusičná kyselina, sírová kyselina, pyrosírová kyselina, fosforečná kyselina, chloristá kyselina, halogensulfonové kyseliny, jako je fluorsulfonová kyselina, chlorsulfonová kyselina nebo trifluormethansulfonová kyselina, methansulfonová kyselina, ethansulfonová kyselina, ethandisulfonová kyselina, benzensulfonová kyselina, benzendisulfonové kyseliny, toluensulfonové kyseliny, naftalensulfonové kyseliny a naftalendisulfonové kyseliny.

Z uvedených kyselin se především volí dusičná kyselina, sírová kyselina a fosforečná kyselina.

Množství použité silné kyseliny, vyjádřené jako hmotnostní poměr silné kyseliny k peroxidu vodíku, se může pohybovat ve výhodném rozmezí od 1 až do 50 %, nejlépe v rozmezí od 5 až do 20 %.

První oxidační stupeň se provádí při teplotě ve výhodném rozmezí od 30 °C až do 100 °C, nejlépe v rozmezí od 60 °C až do 100 °C.

Způsob podle vynálezu se obvykle provádí za atmosférického tlaku, ale může být také realizován za tlaku, který je vyšší nebo nižší než tlak atmosférický.

Z praktického hlediska je způsob podle vynálezu snadno proveditelný. Jednotlivé reakční složky se dávkují. Neexistuje pořadí, ve kterém by se měly přidávat, dává se přednost pouze tomu, aby se peroxid vodíku přidával postupně, kontinuálně nebo v dávkách k reakční směsi, která obsahuje výchozí materiál, karboxylovou kyselinu a katalyzátor, pokud je to potřebné.

Po ukončení reakce se získá meziprodukt, ve kterém jsou dvojné vazby oxidovány za vzniku opoxidového můstku a/nebo dvou vicinálních hydroxylových skupin.

Při způsobu podle vynálezu se meziprodukt neizoluje a následující stupeň štěpení a oxidační hydrolýzy s použitím dusičné kyseliny se provádí v jednom sledu.

Vodný roztok dusičné kyseliny se používá v koncentraci, která se může měnit v rozmezí od 30 až do 100 %. Ovšem dává se přednost koncentraci v rozmezí od 40 až do 60 %.

Dusičná kyselina se používá ve velkém přebytku. Množství dusičné kyseliny představuje dvoj- až padesátinásobek hmotnosti výchozího materiálu a obzvláště čtyř- až desetinásobek.

Je výhodné mít k dispozici vyvíječ NO^+ k zahájení nitrátové oxidace. Takto je možné začít s oxidem dusičitým NO_2, oxidem dusitým N_2O_3, peroxidem dusíku N_2O_4 nebo oxidem dusnatým. V případě, že uvedené činidlo je za reakčních podmínek plynné, fouká se do reakční směsi.

Je taktéž možné používat dusitou kyselinu, nitrosylsíran nebo nitrosylsírovou kyselinu nebo sůl kyseliny dusité, s výhodou sůl s alkalickým kovem a nejvýhodněji sůl sodnou.

Množství tohoto činidla se může měnit v širokých mezích. Je výhodné v rozmezí od 0 až do 5 %, vztaženo na hmotnost dusičné kyseliny a přednostně v rozmezí od 0 až do 1 %.

Jak je zmíněno výše, dusičná kyselina se používá v přítomnosti katalyzátoru na bázi vanadu.

Jako katalyzátor může být použita kterákoliv sloučenina jmenovaná níže:

halogenidy vanadu, jako je fluorid vanaditý, fluorid vanadičitý nebo vanadičný, chlorid vanadnatý, chlorid vanaditý či vanadičitý nebo bromid vanaditý,

oxidy vanadu, například vanadiumoxid, -dioxid, -seskvioxid nebo -pentoxid,

oxyhalogenidy vanadu, zejména vanadoxydifluorid nebo -trifluorid, -oxymonochlorid, -di- nebo -trichlorid a vanadoxymonobromid, -di- nebo -tribromid,

vanadiumsulfát,
vanadylsulfát,
vanadičnany alkalických kovů nebo amonné, v ortho-, meta- nebo pyroformě,
vanadyl-acetylacetonát.

Tento seznam nepředstavuje nějaké omezení a je tedy možné používat i podvojné soli, které obsahují vanad.

S výhodou se jako katalyzátory volí z výše uvedených sloučenin amoniumvanadáty.

Množství použitého katalyzátoru na bázi vanadu, vyjádřené jako hmotnostní poměr katalyzátoru v podobě HVO_3 k dusičné kyselině, je s výhodou v rozmezí od 0,001 až do 1 %, s výhodou v rozmezí od 0,02 až do 5 %.

Jak je uvedeno výše, pomocný kovový katalyzátor, jehož úkolem je zvýšení reakční rychlosti, může být přidán v průběhu

stupně nitrační oxidace, prováděné v přítomnosti katalyzátoru na bázi vanadu.

Je možné použití pomocného katalyzátoru na bázi kovu ze skupiny VIIa a VIII Periodické soustavy prvků a přednostně lze jmenovat katalyzátory na bázi manganu, železa, niklu, ruthenia a kobaltu.

Příklady sloučenin, které jsou vhodné k použití jako pomocné katalyzátory a které stojí za zmínku, jsou, kromě jiných, oxidy, hydroxidy, dusičnany, halogenidy, oxyhalogenidy, fosforečnany, pyrofosforečnany, uhličitany, karboxyláty a alkoholáty různých výše uvedených kovů.

Výhodné soli jsou tyto:

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

Množství pomocného katalyzátoru, vyjádřené jako hmotnostní poměr pomocného katalyzátoru k dusičné kyselině, je s výhodou v rozmezí od 0,001 až do 1 %, s výhodou v rozmezí od 0,02 až do 0,5 %.

Preferovaný způsob podle vynálezu spočívá v provedení stupně nitrační oxidace v přítomnosti kyslíku nebo plynu, který jej obsahuje.

Takto je tedy možné v průběhu reakce regenerovat dusičnou kyselinu z kyseliny dusité.

Jmenovaným plynem může být čistý kyslík nebo plyn, který jej obsahuje, s výhodou vzduch. Používá-li se čistý kyslík, může se foukat do reakční směsi například rychlostí od 0,1 až do 50 litrů/h.

Množství kyslíku, které má být použito, není kritické, za předpokladu, že je takové, aby ani uváděný plyn ani možná plynná fáze, která by se mohla objevit v reakčním prostoru, nebyla v oblasti výbušných sloučenin, pokud se berou v úvahu další zvolené reakční parametry a podmínky. Množství kyslíku může být v přebytku nebo může být menší ve vztahu ke stechiometrii reakce,

s přihlédnutím k výchozímu materiálu, který má být oxidován.

Toto množství je obecně dáno jako funkce počtu dvojných vazeb, které mají být oxidovány. Tvoří jedno- až dvojnásobek stechiometrického množství, když výchozím materiálem je nenasycená mastná kyselina a pěti- až osminásobek stechiometrického množství, když výchozí surovinou je olej nebo tuk.

Tlak kyslíku nebo reakčního vzduchu se mění v rozmezí od 100 až do 1000 kPa.

Způsob podle vynálezu se může provádět za atmosférického tlaku.

V druhém stupni se volí reakční teplota s výhodou v rozmezí od 40 °C až do 100 °C a ještě výhodněji v rozmezí od 60 °C až do 90 °C.

Jak již výše zmíněno, provádí se reakce s výhodu za atmosférického tlaku.

Vynález je v praxi snadno realizovatelný.

Při výhodné alternativě se katalyzátor a popřípadě i pomocný katalyzátor přidává do roztoku dusičné kyseliny a ten se potom spojí s reakční směsí, která byla získána v předcházejícím stupni.

Touto směsí se potom nechá probublávat proud plynu, který obsahuje kyslík.

Při ukončení reakce utvoří reakční směs dvě fáze. Vodná fáze obsahuje dusičnou kyselinu, různé katalyzátory, pomocné katalyzátory a karboxylové kyseliny, což jsou převážně nasycené dikarboxylové kyseliny.

Organická fáze obsahuje v podstatě nasycené monokarboxylové mastné kyseliny, které vznikly při reakci a pravděpodobně i ty, které byly přítomny na začátku a rovněž nenasycené mastné kyseliny, které nezreagovaly.

Je nutno poznamenat, že způsob podle vynálezu je výhodný tím, že se nedegradují nasycené mastné kyseliny, které jsou obsaženy ve výchozím materiálu, zejména v případě olejů a tuků.

Rozdělení vodné a organické fáze se uskuteční sedimentací za horka.

Jedna nebo více pracích operací organické fáze se výhodně provádí s vodou, aby se izolovaly nasycené dikarboxylové mastné kyseliny, které zůstaly v organické fázi. Promývací vody se spojí s vodnou fází, získanou při dělení organické a vodné fáze.

Vodná fáze, která obsahuje nasycené dikarboxylové mastné kyseliny, se ochladí snížením teploty na teplotu místnosti.

Zmíněné karboxylové kyseliny vykrystalují a izolují se pomocí konvenčních technik dělení pevných látek od kapalin, přednostně filtrací.

Po oddělení může popřípadě následovat jedno nebo více promytí vodou.

V dalším se organická fáze zpracovává tak, aby se odstranilo organické rozpouštědlo destilací.

Monokarboxylové kyseliny se izolují z organické fáze obvyklými technikami dělení kapalin, přednostně destilací.

Vodná fáze, která obsahuje dusičnou kyselinu a katalyzátory a pomocné katalyzátory, může být s výhodou recyklována po odpaření přebytku vody tak, aby se získala potřebná koncentrace dusičné kyseliny.

Způsob podle vynálezu se dokonale hodí pro výrobu pelargonové kyseliny a azelaové kyseliny, které vznikají z olejové kyseliny a z řepkového a slunečnicového oleje.

Příklady praktické realizace vynálezu jsou uvedeny níže.

Následující příklady provedení ilustrují způsob podle vynálezu, aniž by ho však omezovaly.

Výtěžky, které jsou uváděny v příkladech provedení, odpovídají této definici:

selektivita pro azelaovou kyselinu: CY

$$CY = \frac{\text{počet vzniklých mol azelaové kyseliny}}{\text{počet vzniklých mol azelaové kyseliny, suberové a pimelové kyseliny}}$$

selektivita pro pelargonovou kyselinu: CY

$$CY = \frac{\text{počet vzniklých mol pelargonové kyseliny}}{\text{počet vzniklých mol pelargonové kyseliny, kaprylové a heptanové kyseliny}}$$

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V tomto příkladě se oxidativní štěpení slunečnicového oleje s "olejovou kyselinou" provádí v přítomnosti kyseliny mravenčí a sírové. 828 mg uvedeného slunečnicového oleje se umístí do reaktoru opatřeného mícháním, chladičem a teploměrem. Složení mastných kyselin v použitém slunečnicovém oleji je toto:

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

Přidá se 413 mg vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 %, tj. 3,64 mmol, 5 g mravenčí kyseliny a 250 mg 96% sírové kyseliny. Reakční směs se udržuje při teplotě 45 °C po dobu 2 h a potom při teplotě 80 °C po dobu 4 h.

Reakční směs na bázi dusičné kyseliny, připravená z 13,2 ml vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 49 %, 106 mg amonium-metavanadátu a 50 mg dusitanu sodného, se potom pomalu přidá k výše uvedené reakční směsi. Reakční směs se potom udržuje při teplotě 75 °C po dobu 6 h. Po ukončení reakce se reakční směs ochladí. Hodnota ph se potom upraví na 2,4 přídavkem vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 36 %. Reakční směs se potom zředí na objem 500 ml a analýzuje kapilární elektroforézou.

Získají se tyto výsledky:

pelargonová kyselina	236 mg
kaprylová kyselina	42 mg
heptanová kyselina	11 mg
azelaová kyselina	117 mg
suberová kyselina	13 mg
pimelová kyselina	12 mg

Selektivita pro azelaovou kyselinu je 82 %.
Selektivita pro pelargonovou kyselinu je 82 %.

Příklad 2

V tomto příkladě se oxidativní štěpení řepkového oleje s ''olejovou kyselinou'' provádí v přítomnosti kyseliny mravenčí a sírové. 830 mg uvedeného řepkového oleje se umístí do reaktoru opatřeného míchánim, chladičem a teploměrem. Složení mastných kyselin v tomto řepkovém oleji je toto:

palmitová kyselina	3,2 %
stearová kyselina	2,0 %
olejová kyselina	86,8 %
linolová kyselina	2,3 %
linolenová kyselina	4,2 %
gadolejová kyselina	1,5 %

Přidá se 430 mg vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 %, tj. 3,79 mmol, 5 g mravenčí kyseliny a 250 mg 96% sírové kyseliny. Reakční směs se udržuje při teplotě 45 °C po dobu 2 h a potom při teplotě 80 °C po dobu 4 h.

Reakční směs na bázi dusičné kyseliny, připravená z 13,2 ml vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 49 %, 106 mg amonium-metavanadátu a 50 mg dusitanu sodného se potom pomalu přidá k výše uvedené reakční směsi. Tato reakční směs se potom udržuje při teplotě 75 °C po dobu 6 h a potom při teplotě 90 °C po dobu 2 h. Po ukončení reakce se reakční směs ochladí. Hodnota pH se potom upraví na 2,4 přídavkem vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 36 %. Reakční směs se potom zředí na objem 500 ml a analýzuje kapilární elektroforézou.

Získají se tyto výsledky:

pelargonová kyselina	244 mg
kaprylová kyselina	45 mg
heptanová kyselina	13 mg

azelaová kyselina	212 mg
suberová kyselina	24 mg
pimelová kyselina	18 mg

Selektivita pro azelaovou kyselinu je 82 %.
Selektivita pro pelargonovou kyselinu je 79 %.

Příklad 3

V tomto příkladě se oxidativní štěpení olejové kyseliny provádí v přítomnosti kyseliny mravenčí. 867 mg olejové kyseliny /3,07 mmol/ a 5 g mravenčí kyseliny se umístí do 50 ml tříhrdlé kulaté baňky opatřené mechanickým míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem. Přidá se 797 mg vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 % /7 mmol/ a reakční směs se zahřívá na teplotu 40 °C po dobu 2 h.

Potom se k reakční směsi ihned přidá směs, která obsahuje 39 g vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 49 %, 222 mg amonium-metavanadátu a 100 mg dusitanu sodného. Reakční směs se potom udržuje při teplotě 60 °C po dobu 6 h. Reakční směs se potom ochladí, neutralizuje na pH = 2,3 vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 36 %, zředí se na objem 1 litr a analýzuje kapilární elektroforézou.

Získají se tyto výsledky:

pelargonová kyselina	247 mg
kaprylová kyselina	15 mg
heptanová kyselina	11 mg
azelaová kyselina	284 mg
suberová kyselina	24 mg
pimelová kyselina	4 mg

Selektivita pro pelargonovou kyselinu je 90 %.
Selektivita pro azelaovou kyselinu je 90 %.

Příklad 4

V tomto příkladě se oxidační štěpení erukové kyseliny provádí v přítomnosti kyseliny mravenčí. Směs 1,21 g erukové kyseliny /3,57 mmol/, 0,36 g mravenčí kyseliny a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 % /7,05 mmol/ se umístí do reaktoru opatřeného míchánim, chladičem a teploměrem; potom se reakční směs zahřívá na teplotu 80 °C po dobu 7 h.

Potom se k reakční směsi ihned přidá směs 13,4 g vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amonium-metavanadátu. Reakční směs se potom udržuje při teplotě 61 °C po dobu 5 h 30 min. Reakční směs se potom ochladí a neutralzuje na pH = 2,3 pomocí vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 36 %. Reakční směs se potom esterifikuje a analýzuje plynovou chromatografií.

Získají se tyto výsledky:

dimethylbrassylát	465 mg
dimethyldodekandikarboxylát	109 mg
dimethylsuberát	1 mg
methylpelargonát	291 mg
methylkaprylát	52 mg
methylheptanoát	2 mg

Selektivita pro brassylovou kyselinu je 80 %.
Selektivita pro pelargonovou kyselinu je 83 %.

Příklad 5

V tomto příkladě se oxidativní štěpení provádí v přítomnosti kyseliny mravenčí. Směs 0,99 g erukové kyseliny /3,51 mmol/, 0,37 h mravenčí kyseliny a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 % /7,05 mmol/ se umístí do reaktoru opatřeného míchánim, chladičem a teploměrem; potom se reakční směs zahřívá na teplotu 80 °C po dobu 7 h.

Potom se k reakční směs ihned přidá směs 13,4 g vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amonium-metavanadátu. Reakční směs se potom udržuje při teplotě 61 °C po dobu 5 h 30 min. Reakční směs se potom ochladí a neutralizuje na pH = 2,3 pomocí vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 36 %. Reakční směs se potom esterifikuje a analýzuje plynovou chromatografií.

Získají se tyto výsledky:

dimethyladipát	287 mg
dimethylglutarát	40 mg
methyllaurát	400 mg
methylundekanoát	65 mg
methyldekanoát	4 mg

Selektivita pro adipovou kyselinu je 80 %.
Selektivita pro laurovou kyselinu je 78 %.

Příklad 6

V tomto příkladě se oxidativní štěpení methyloleátu provádí v přítomnosti kyseliny mravenčí. Směs 1,049 g methyloleátu /3,54 mmol/, 0,36 g mravenčí kyseliny a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 % /7,05 mmol/ se umístí do reaktoru opatřeného míchánim, chladičem a teploměrem; reakční směs se potom zahřívá na teplotu 80 °C po dobu 7 h.

Směs 13,4 g vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amonium-metavanadátu se přidá ihned k reakční směsi. Reakční směs se potom udržuje při teplotě 61 °C po dobu 5 h 30 min. Reakční směs se potom ochladí a neutralizuje na pH = 2,3 pomocí vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 36 %. Reakční směs se potom esterifikuje a analýzuje plynovou chromatografií.

Získají se tyto výsledky:

dimethylazelát	495 mg
dimethylsuberát	51 mg

dimethylpimelát	4 mg
methylpelargonát	384 mg
methylkaprylát	39 mg
methylheptanoát	5 mg

Selektivita pro azelaovou kyselinu je 89 %.
Selektivita pro pelargonovou kyselinu je 89 %.

Příklad 7

V tomto příkladě se oxidativní štěpení olejové kyseliny provádí pouze v přítomnosti peroxidu vodíku. Směs 1,01 g olejové kyseliny /3,59 mmol/ a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 % /7,05 mmol/ se umístí do reaktoru opatřeného míchánim, chladičem a teploměrem ; reakční směs se potom zahřívá na teplotu 80 °C po dobu 7 h.

Směs 13,4 g vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 g amonium-metavanadátu se potom ihned přidá k reakční směsi. Reakční směs se potom udržuje při teplotě 61 °C po dobu 5 h. Potom se reakční směs ochladí a nautralizuje na pH = 2,3 pomocí vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 36 %. Reakční směs se potom esterifikuje a analýzuje plynovou chromatografií.

Získají se tyto výsledky:

dimethylazelát	76 mg
dimethylsuberát	45 mg
dimethylpimelát	8 mg
dimethyladipát	24 mg
methylpelargonát	119 mg
methylkaprylát	41 mg
methylheptanoát	6 mg

Selektivita pro azelaovou kyselinu je 50 %.
Selektivita pro pelargonovou kyselinu je 68 %.

Příklad 8

V tomto příkladě se oxidativní štěpení olejové kyseliny provádí v přítomnosti kyseliny sírové. Směs 1,01 g olejové kyseliny /3,59 mmol/, 0,12 g sírové kyseliny o koncentraci 98 % a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 % /7,05 mmol/ se umístí do reaktoru opatřeného míchánim, chladičem a teploměrem; reakční směs se potom zahřívá na teplotu 80 °C po dobu 7 h.

Směs 13,4 g vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 113 mg amonium-metavanadátu se potom ihned přidá k reakční směsi. Reakční směs se potom udržuje při teplotě 61 °C po dobu 5 h. Reakční směs se potom ochladí a neutralizuje na pH = 2,3 pomocí vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 36 %. Reakční směs se potom esterifikuje a analýzuje plynovou chromatografií.

Získají se tyto výsledky:

dimethylazelát	316 mg
dimethylsuberát	136 mg
dimethylpimelát	13 mg
dimethyladipát	6 mg
methylpelargonát	238 mg
methylkaprylát	91 mg
methylheptanoát	7 mg

Selektivita pro azelaovou kyselinu je 71 %.

Selektivita pro pelargonovou kyselinu je 60 %.

Příklad 9

V tomto příkladě se oxidativní štěpení olejové kyseliny provádí v přítomnosti wolframové kyseliny. Směs 1,0 g olejové kyseliny /3,54 mmol/, 0,206 g wolframové kyseliny a 0,8 g vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 30 % /7,05 mmol/ se umístí do reaktoru opatřeného míchánim, chladičem a teploměrem;

reakční směs se potom zahřívá na teplotu 80 °C po dobu 5 h.

Potom se k reakční směsi ihned přidá směs 13,4 g vodného roztoku dusičné kyseliny o koncentraci 55 %, 70 mg dusitanu sodného a 133 mg amonium-vanadátu. Reakční směs se potom udržuje při teplotě 61 °C po dobu 6 h. Reakční směs se potom ochladí a neutralizuje na pH = 2,3 vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 36 %. Reakční směs se potom esterifikuje a analýzuje plynovou chromatografií.

Získají se tyto výsledky:

dimethylazelát	544 mg
dimethylsuberát	82 mg
dimethylpimelát	8 mg
dimethyladipát	5 mg
methylpelargonát	416 mg
methylkaprylát	58 mg
methylheptanoát	4 mg

Selektivita pro azelaovou kyselinu je 84 %.
Selektivita pro pelargonovou kyselinu je 86 %.

Průmyslová využitelnost.

Způsob podle vynálezu je vhodný pro průmyslovou výrobu vyšších mastných mono- a dikarboxylových kyselin oxidativním štěpením rostlinných i živočišných tuků a olejů, v přítomnosti katalyzátoru na bázi ruthenia, molybdenu nebo vanadu, popřípadě s přídavkem pomocného katalyzátoru na bázi kovu skupiny VII a VIII Periodické soustavy prvků.

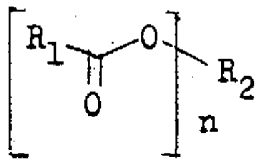
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby mono- a dikarboxylových kyselin z nenasycených mastných kyselin a/nebo jejich derivátů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že sestává z těchto stupňů:

ze stupně, který spočívá v oxidaci nenasycené mastné kyseliny v podobě kyseliny a/nebo esteru, působením peroxidu vodíku, v přítomnosti oxidu kovu nebo karboxylové kyseliny, popřípadě použitých v kombinaci s katalyzátorem na bázi ruthenia,
ze stupně, který spočívá v reakci reakční směsi, rezultující z předcházejícího stupně, s kyselinou dusičnou v přítomnosti katalyzátoru na bázi vanadu, použitého popřípadě v kombinaci s pomocným katalyzátorem, a nakonec
ze stupně izolace mono- a dikarboxylových kyselin.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že výchozí materiál obsahuje alespoň jednu mastnou kyselinu, která má alespoň jednu dvojnou vazbu.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nenasycená mastná kyselina odpovídá obecnému vzorci I



/I/,

ve kterém

n je celé číslo rovné 1, 2 nebo 3,
R_1 značí přímou nebo rozvětvenou alkenylovou nebo alkadienylovou skupinu, která obsahuje od 4 až do 40 atomů uhlíku,
R_2 může mít tyto významy:
když n = 1, R_2 značí atom vodíku, alkylovou skupinu, která s výhodou obsahuje od 1 až do 6 atomů uhlíku,

popřípadě obsahuje jednu nebo více hydroxylových skupin,
když n = 2, R_2 značí alkylenovou nebo alkenylovou skupinu, která s výhodou obsahuje od 1 až do 6 atomů uhlíku, popřípadě má jednu nebo více hydroxylových skupin,
když n = 3, R_2 značí alkylovou skupinu, která obsahuje 3 atomy uhlíku.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nenasycená mastná kyselina odpovídá obecnému vzorce I, ve kterém R_1 značí alkenylovou skupinu, která obsahuje od 6 až do 22 atomů uhlíku a která obsahuje od 1 až do 5 dvojných vazeb, s výhodou od 1 až do 3, a R_2 značí atom vodíku nebo alkylovou skupinu, která obsahuje od 1 až do 4 atomů uhlíku, popřípadě obsahuje od 1 až do 2 hydroxylových skupin, když n = 1, dále diethylenovou nebo propylenovou skupinu, která popřípadě obsahuje jednu hydroxylovou skupinu, když n = 2, nebo 1,2,3-propantriylovou skupinu, když n = 3.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že výchozí materiál je vybrán ze skupiny, která obsahuje:

nenasycené mastné kyseliny, které mají pouze jednu dvojnou vazbu, jako je myristolejová kyselina, palmitolejová kyselina, olejová kyselina, spermacetová kyselina, kyselina z tresčího oleje, eruková kyselina, linderová /dodecenová/ kyselina, petroselová /6-oktadecenová/ kyselina, gadolejová kyselina,

nenasycené mastné kyseliny, které mají dvě dvojné vazby, jako je linolová kyselina,

nenasycené mastné kyseliny, které mají tři dvojné vazby, jako je linolenová kyselina,

nenasycené mastné kyseliny, které mají více než čtyři dvojné vazby, jako je arachidonová kyselina, isanová kyselina, stearodonová kyselina a klupanodonová kyselina,

nenasycené mastné kyseliny, které mají jednu hydroxylovou skupinu, jako je ricinolejová kyselina,

a jejich směsi;

oleje a tuky živočišného původu, s výhodou spermacetový olej, tresčí olej, velrybí tuk, tulení tuk, olej ze sardinek, olej ze sledů, olej z máčky skvrnité a olej z tresčích jater, paznehtový olej a hovězí, vepřový, koňský a skopový tuk či lůj,

oleje rostlinného původu, s výhodou řepkový olej, slunečnicový olej, podzemnicový olej, olivový olej, ořechový olej, kukuřičný olej, sojový olej, lněný olej, konopný olej, olej z hroznových zrnek, olej z kopry, palmový olej, bavlníkový olej, babasový olej, jojobový olej, sezamový olej a ricinový olej;

estery, které odpovídají výše uvedeným mastným kyselinám, zejména methyl-, ethyl- a propylestery a obzvláště produkty methanolýzy, především olejů a nejvýhodněji řepkových olejů.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako výchozí materiál používá palmitolejová kyselina, olejová kyselina, petroselová kyselina, eruková kyselina, linolová kyselina, linolenová kyselina, ricinolejová kyselina, řepkový olej, slunečnicový olej, sojový olej, lněný olej, ricinový olej, s výhodou olejová kyselina, řepkový olej, slunečnicový olej a sojový olej.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství používaného peroxidu vodíku je rovné množství stechiometrickému nebo mírnému přebytku, který je v rozmezí od 0 až do 50 %, s výhodou v rozmezí od 1 až do 20 %.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í s e t í m , že se peroxid vodíku používá v kombinaci s karboxylovou kyselinou.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že karboxylová kyselina odpovídá obecnému vzorce II

$$R_3 - COOH \qquad /II/,$$

v kterémžto vzorci R_3 značí uhlovodíkovou skupinu, která obsahuje od 1 až do 22 atomů uhlíku, což může být přímá nebo rozvětve-

ná skupina, nasycená acyklická alifatická skupina nebo monocyklická či polycyklická nasycená cykloalifatická skupina.

10. Způsob podle některého z nároků 8 a 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že karboxylovou kyselinou je nasycená alifatická karboxylová kyselina, s výhodou mravenčí kyselina nebo octová kyselina, nebo kyselina vzniklá v průběhu reakce, s výhodou pelargonová kyselina, azelaová kyselina a stearová kyselina.

11. Způsob podle některého z nároků 8 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství karboxylové kyseliny, které se používá, je takové, aby molární poměr peroxidu vodíku ke karboxylové kyselině se pohyboval v rozmezí od 10 až do 500 %, s výhodou v rozmezí od 10 až do 40 %.

12. Způsob podle některého z nároků 8 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se přidává katalyzátor na bázi ruthenia.

13. Způsob podle některého z nároků 8 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor na bázi ruthenia je vybrán ze skupiny, která obsahuje chlorid ruthenitý, chlorid rutheničitý, fluorid rutheničný, oxid ruthenatý, oxid rutheničitý, amoniakalizovaný rutheniumoxychlorid $Ru_2/OH/_2Cl_4.7\ NH_3.\ 5\ H_2O$ a rutheniumacetát.

14. Způsob podle některého z nároků 12 a 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství katalyzátoru na bázi ruthenia, vyjádřené jako hmotnostní poměr peroxidu vodíku ke katalyzátoru, se pohybuje v rozmezí od 1 až do 35 %, s výhodou v rozmezí od 3 do 10 %.

15. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se peroxid vodíku používá v kombinaci s katalyzátorem na bázi kovu ze skupiny VIa Periodické soustavy prvků, s výhodou s katalyzátorem na bázi wolframu a/nebo molybdenu.

16. Způsob podle některého z nároků 1 až 7 a 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor je s výhodou vybrán ze skupiny obsahující wolframovou kyselinu, fosfowolframovou kyselinu, molybdenovou kyselinu, fosfomolybdenovou kyselinu nebo jejich prekurzory.

17. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, 15 a 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství používaného katalyzátoru na bázi wolframu a/nebo molybdenu, vyjádřené jako hmotnostní poměr peroxidu vodíku ke katalyzátoru, se pohybuje v rozmezí od 1 až do 35 %, s výhodou v rozmezí od 3 až do 10 %.

18. Způsob podle některého z nároků 16 nebo 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se přidává silná kyselina, s výhodou kyselina dusičná, kyselina sírová nebo kyselina fosforečná.

19. Způsob podle některého z nároků 1 až 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se teplota v prvním oxidačním stupni pohybuje v rozmezí od 30 až do 100 °C, s výhodou v rozmezí od 60 až do 100 °C.

20. Způsob podle některého z nároků 1 až 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství kyseliny dusičné, používané v druhém stupni, představuje dvoj- až padesátinásobek hmotnosti výchozího materiálu a obzvláště čtyř- až desetinásobek.

21. Způsob podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se přidává zdroj NO^+ , vybraný ze skupiny obsahující oxid dusičitý NO_2, oxid dusitý N_2O_3, peroxid dusíku N_2O_4, oxid dusnatý, kyselinu dusitou, nitrosylsíran nebo nitrosylsírovou kyselinu, sůl dusité kyseliny, s výhodou sůl s alkalickým kovem a nejvýhodněji sůl sodnou.

22. Způsob podle některého z nároků 20 nebo 21, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor na bázi vanadu je vybrán ze skupiny, která obsahuje:

halogenidy vanadu, jako je fluorid vanaditý, fluorid vanadičitý nebo fluorid vanadičný, chlorid vanadnatý, chlorid vanaditý nebo chlorid vanadičitý nebo bromid vanaditý,

oxidy vanadu,jako je oxid vanadnatý, oxid vanadičitý, oxid vanaditý nebo oxid vanadičný,

oxyhalogenidy vanadu, zejména oxydifluorid vanadičitý nebo oxytrifluorid vanadičný, oxychlorid vanaditý, oxychlorid vanadičitý nebo oxychlorid vanadičný a oxybromid vanadičitý nebo oxybromid vanadičný,

vanadiumsulfát,

vanadylsulfát,

vanadičnany alkalických kovů nebo amonné v ortho-, meta- nebo pyroformě,

vanadyl-acetylacetonát.

23. Způsob podle některého z nároků 20 až 22, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství používaného katalyzátoru na bázi vanadu, vyjádřené jako hmotnostní poměr katalyzátoru, definovaného jako kyselina vanadičná HVO_3, ke kyselině dusičné, se s výhodou pohybuje v rozmezí od 0,001 až do 1 %, s výhodou v rozmezí od 0,02 až do 0,5 %.

24. Způsob podle některého z nároků 20 až 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se přidává pomocný katalyzátor na bázi kovu ze skupiny VII a a VIII Periodické soustavy prvků, s výhodou pomocný katalyzátor na bázi manganu, železa, niklu, ruthenia a/nebo kobaltu.

25. Způsob podle některého z nároků 20 až 24, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se stupeň oxidace kyselinou dusičnou provádí v přítomnosti kyslíku nebo plynu obsahujícího kyslík.

26. Způsob podle nároku 25, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství kyslíku představuje jedno- až dvojnásobek stechiometrického množství, když je výchozím materiálem nenasycená kyselina a pěti- až osminásobek stechiometrického množství, když je výchozím materiálem olej nebo tuk.

27. Způsob podle některého z nároků 20 až 26, v y z n a č u j í c í s e t í m , že reakční teplota ve druhém stupni je s výhodou volena v rozmezí od 40 °C až do 100 °C a ještě výhodněji v rozmezí od 60 °C až do 90 °C.

28. Způsob podle některého z nároků 1 až 27, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se získává dvoufázová směs, jednak s vodnou fází, obsahující nasycené dikarboxylové mastné kyseliny, kyselinu dusičnou, katalyzátor a pomocný katalyzátor, a jednak s organickou fází, obsahující v podstatě nasycené monokarboxylové mastné kyseliny, vzniklé v průběhu reakce a popřípadě ty, které byly přítomny na začátku, právě tak jako nezreagované nenasycené mastné kyseliny, a že se vzniklé nasycené mono- a dikarboxylové mastné kyseliny izolují.