



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104024215 B

(45)授权公告日 2016.12.07

(21)申请号 201280059474.2

(22)申请日 2012.12.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104024215 A

(43)申请公布日 2014.09.03

(30)优先权数据

1161036 2011.12.01 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/052778 2012.12.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/079888 FR 2013.06.06

(73)专利权人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

专利权人 法国国家科学研究中心

雷恩大学

(72)发明人 J-L.迪布瓦 J-L.库图里耶

J-F.卡尔庞捷 J.特内尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

(51)Int.Cl.

C07C 227/04(2006.01)

C07C 229/08(2006.01)

C07C 253/30(2006.01)

C07C 255/19(2006.01)

(56)对比文件

W0 2010/004220 A2,2010.01.14,

审查员 梁瑜

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

包括不饱和脂肪腈的加氢甲酰化步骤的氨基酸制备方法

(57)摘要

本发明涉及用于合成具有式 $\text{HOOC-R}'\text{-CH}_2\text{NH}_2$ 的 ω -氨基酸化合物的方法,其中 R' 是包含6至15个碳原子的烷基或包含6至15个碳原子和0至2个不饱和的亚烃基,该方法包括:1)不饱和脂肪腈的加氢甲酰化步骤,不饱和脂肪腈选自下式化合物和其混合物: $\text{R}_1\text{-CH=CH-[(CH}_2\text{)}_q\text{-CH=CH]}_m\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-CN}$,其中 R_1 是H或包含1至11个碳原子,必要时包含羟基官能团的烷基, q 、 m 和 r 是整数指数,使得 $q=0$ 或 1 , $0\leq m\leq 2$ 和 $4\leq r\leq 13$,通过使所述腈与一氧化碳和氢气反应,以获得至少一种下式的脂肪醛腈: $\text{HOC-R}'\text{-CN}$,2)在分子氧存在时的氧化步骤,在该步骤期间在步骤1)中获得的醛腈被转化为下式的脂肪酸-腈: $\text{HOOC-R}'\text{-CN}$,3)还原步骤,在该步骤期间在步骤2)中获得的酸-腈被转化为下式的 ω -氨基酸: $\text{HOOC-R}'\text{-CH}_2\text{NH}_2$ 。本发明特别涉及通过使用在步骤3)获得的 ω -氨

基酸的聚合反应合成聚酰胺。

1. 用于合成式 $\text{HOO}(\text{C}-\text{R}')-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的 ω -氨基酸化合物的方法, 其中 R' 是包含6至15个碳原子的烷基或包含6至15个碳原子和0至2个不饱和的亚烃基, 该方法包括:

1) 不饱和脂肪腈的加氢甲酰化步骤, 不饱和脂肪腈选自下式化合物和其混合物: $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-[(\text{CH}_2)_q-\text{CH}=\text{CH}]_m-(\text{CH}_2)_r-\text{CN}$,

其中 R_1 是H或包含1至11个碳原子的烷基, 其任选地包含羟基官能团, q 、 m 和 r 是整数指数, 使得 $q=0$ 或 1 , $0 \leq m \leq 2$ 和 $4 \leq r \leq 13$,

通过使所述腈与一氧化碳和氢气反应, 以获得至少一种下式的脂肪醛腈:

$\text{HOC}-\text{R}'-\text{CN}$,

2) 在分子氧存在时的氧化步骤, 在该步骤期间在步骤1) 中获得的醛腈被转化为下式的脂肪酸-腈: $\text{HOO}(\text{C}-\text{R}')-\text{CN}$,

3) 还原步骤, 在该步骤期间在步骤2) 中获得的酸-腈被转化为下式的 ω -氨基酸: $\text{HOO}(\text{C}-\text{R}')-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。

2. 根据权利要求1的方法, 其还包括在步骤1) 之前对脂肪腈实施的与烯烃的催化交叉复分解步骤, 以制备对应于式 $\text{R}_2-\text{CH}=\text{CH}-[(\text{CH}_2)_r-\text{CN}]$ 的 ω -不饱和脂肪腈, 在式中 R_2 是H或包括1至3个碳原子的烷基, 其中所述烯烃选自: 乙烯、丙烯、丁-1-烯和丁-2-烯。

3. 根据权利要求1的方法, 其还包括从下式的天然来源的不饱和脂肪酸或酯制备所述脂肪腈的步骤: $(\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-[(\text{CH}_2)_q-\text{CH}=\text{CH}]_m-(\text{CH}_2)_r-\text{COO}-)_p-\text{G}$, 其中 p 是整数指数使得 $1 \leq p \leq 3$, G 是H、具有1至11个碳原子的烷基或包含2或3个携带1或2个羟基官能团的碳原子的基团, 所述制备包括使该天然来源的不饱和脂肪酸或酯的羰基官能团氨化为腈官能团。

4. 根据权利要求3的方法, 其还包含, 在氨化之前:

-对天然来源的不饱和脂肪酸或酯实施与乙烯的催化交叉复分解反应, 或

-使天然来源的不饱和脂肪酸或酯热解, 然后是蒸馏, 然后在酯的情况下任选地水解为酸,

以制备下式的 ω -不饱和脂肪酸或酯:

$\text{CH}_2=\text{CH}-[(\text{CH}_2)_r-\text{COOR}_2]$, R_2 是H或C2-4烷基

并使得, 在对这种 ω -不饱和脂肪酸或酯实施的氨化步骤之后, 获得式 $\text{CH}_2=\text{CH}-[(\text{CH}_2)_r-\text{CN}]$ 的 ω -不饱和脂肪腈。

5. 根据权利要求3或4的方法, 其中天然来源的不饱和脂肪酸或酯是羟基化酸或酯。

6. 根据权利要求1的方法, 其从式 $\text{CH}_2=\text{CH}-[(\text{CH}_2)_r-\text{CN}]$ 的单不饱和脂肪腈化合物合成式 $\text{HOO}(\text{C}-\text{CH}_2)_{r+2}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的 ω -氨基酸化合物,

包括:

-腈化合物的加氢甲酰化, 以获得式 $\text{HOC}-[(\text{CH}_2)_{r+2}-\text{CN}]$ 的腈-醛化合物, 然后

-腈-醛化合物的氧化, 以获得式 $\text{HOO}(\text{C}-\text{CH}_2)_{r+2}-\text{CN}$ 的相应腈-酸化合物, 和

-腈-酸化合物的还原, 以得到式 $\text{HOO}(\text{C}-\text{CH}_2)_{r+2}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的 ω -氨基酸。

7. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中该加氢甲酰化在包含以下的体系存在时进行催化:

-至少一种元素周期表的第V族至第VIII族的金属, 该金属因为它使腈转化的活性而被选择; 和

-至少一种螯合二膦, 或者单膦或者一亚磷酸酯类型的单齿配位体。

8. 根据权利要求7的方法, 其中该体系包含至少一种膦、亚磷酸酯、螯合二膦, 其选自: PPh_3 、 $\text{P}(\text{OPh})_3$ 、 Dppm 、 Dppe 、 Dppb 、 Xantphos 。

9. 根据权利要求7的方法, 其中该体系的金属以包含所述金属和至少一种化合物的前体的形式进行提供, 所述化合物选自: 乙酰基丙酮酸盐、羰基化合物和其混合物。

10. 根据权利要求7的方法, 其中该加氢甲酰化催化剂体系包含铑和/或钌。

11. 根据权利要求7的方法, 其中该加氢甲酰化通过选自以下的体系进行催化: Rh-PPh_3 , $\text{Rh-P}(\text{OPh})_3$ 、 Rh-Xantphos , 和其混合物。

12. 根据权利要求7的方法, 其中 $[\text{配体}]/[\text{金属}]$ 摩尔比为60:1至1:1。

13. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中该加氢甲酰化在有机介质中进行实施。

14. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中该加氢甲酰化在70至150°C的温度下进行实施。

15. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中该加氢甲酰化在为2至24小时的时间段中进行实施。

16. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中加氢甲酰化在5至50巴的 CO/H_2 分压下并且按照在1:3至3:1范围的 $\text{CO}:\text{H}_2$ 比率进行实施。

17. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中 $[\text{基质}]/[\text{金属}]$ 比率在5000至500000的范围中。

18. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中氧化步骤通过将分子氧或者包含分子氧的气体混物流经该由加氢甲酰化产生的产物中, 任选地在加氢甲酰化催化剂存在时进行实施。

19. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中氧化步骤在不加入溶剂和/或不加入分子氧活化的催化剂时进行实施。

20. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中氧化步骤在1巴至50巴的分子氧分压下进行实施。

21. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中通过鼓泡使该分子氧连续地注入该反应介质中。

22. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中分子氧相对于由加氢甲酰化步骤产生的产物的摩尔比在3:2至100:2的范围中。

23. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中氧化在0°C至100°C的温度下, 任选地在2个接连的升高的温度平台中进行实施。

24. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其还包括通过使用在步骤3)中获得的 ω -氨基酸的聚合反应来合成聚酰胺的步骤。

25. 根据权利要求7的方法, 其中该加氢甲酰化步骤包括该加氢甲酰化催化剂体系的再循环, 其任选地在随后的加氢甲酰化周期期间通过提供新的催化剂和/或新的配体进行补充。

26. 根据权利要求25的方法, 其中该再循环的催化剂体系通过溶剂和/或腈-醛和/或未反应的反应剂的至少部分蒸发而获得。

包括不饱和脂肪腈的加氢甲酰化步骤的氨基酸制备方法

[0001] 获得本发明的研究工作以欧盟名义以项目编号No.241718 EUROBIOREF在7ème Programme Cadre(FP7/2007-2013)框架中接受了资助。

发明领域

[0002] 本发明涉及可用于合成可用于聚合物工业(特别地聚酰胺)中的 ω -氨基链烷酸的新型方法,所述方法包括不饱和脂肪腈的加氢甲酰化步骤。

[0003] 术语“不饱和脂肪腈”用来表示任何式(1)化合物: $R_1-CH=CH-[(CH_2)_q-CH=CH]_m-(CH_2)_r-CN$,其中 R_1 是H或包含1至11个碳原子,必要时包含羟基官能团的烷基,和 q 、 m 和 r 是整数指数,使得 $q=0$ 或 1 , $0 \leq m \leq 2$ 和 $4 \leq r \leq 13$,和它们的混合物。当前,已知如何从不饱和脂肪酸或酯化合物或从包含羟基官能团的饱和化合物制备这些不饱和脂肪腈化合物,其可以是化石来源和可再生来源的。

[0004] 对于本发明来说,术语“ ω -氨基链烷酸”,在下文“ ω -氨基酸”或简单地“氨基酸”实际上用于表示任何长链 ω -氨基酸,即其链包含至少8个碳原子。

[0005] 实际上,本发明的目标聚酰胺是工程聚酰胺,即性能聚酰胺、高性能聚酰胺、甚至特高性能聚酰胺,其由包含至少8个碳原子,优选至少10个碳原子的单体制备,与所谓“commodité”聚酰胺相反,如“耐纶6”,其销售量(volumes)比工程聚酰胺高许多并且其成本比工业聚酰胺低许多。

[0006] 现有技术:

[0007] 聚酰胺工业使用由二胺和二酸、由内酰胺,尤其由 ω -氨基酸形成的整个范围的单体。后者通过分开两个酰胺官能团 $CO-NH-$ 的亚甲基链 $(-CH_2)_n$ 的长度进行定义。这些单体通常通过使用 C_2 至 C_4 烯烃、环烷烃或苯(来自化石源的烃)作为原材料的化学合成的途径进行制备。例如, C_2 烯烃用来制备在壬酸(Pelargon russe)中使用的 C_9 氨基酸; C_4 烯烃用来制备己二胺;月桂内酰胺和己内酰胺由环烷烃进行制备;己二酸,耐纶6和耐纶6,6由苯进行制备。

[0008] 关于从不饱和腈化合物制备聚酰胺,专利US7026473描述了在CO(一氧化碳)和分别地水或醇存在时,戊烯腈的羟基羰基化或甲氧基羰基化以得到5-氰戊酸或酯(6个C原子)。实际上仅仅举例说明了使用甲醇的甲氧基羰基化。借助于还原,该5-氰戊酸(酯)形成6-氨基己酸(酯),其随后通过环化得到 ϵ -己内酰胺(这是尼龙-6的单体)。在所述文件中描述的方法具有多个缺点。甲氧基羰基化步骤是缓慢的并且在催化剂方面昂贵的。该转化不是完全的并且要求长的反应时间。此外,形成许多副产物,特别地支化产物,其必须从希望制备的线性产品分离出。所述文件不涉及包含加氢甲酰化步骤的方法,也不涉及具有至少等于8的碳数的氨基酸的制备。描述的方法使用具有短链(5个碳)的腈化合物以制备具有与本发明寻求的化学性质非常不同化学性质的6个碳的产物。此外,所述文件不涉及生物来源的氨基酸的制备。

[0009] 专利文献W097/33854描述了用于通过烯烃(如己烯,丁二烯),3-戊烯酸甲基酯或3-戊烯腈的加氢甲酰化制备末端醛的方法。所述文件显示从腈(3-戊烯腈)比从酯来获得线

性醛(低比例的获得的线性醛)是难得多的。此外,在从现有技术的腈开始的加氢甲酰化的情况下,由于通过催化剂使双键氢化,获得高比例(21%,16.3%)的还原产物(戊腈),即不再包含醛。而且,在现有技术中线性产物的获得以牺牲转化率为代价。再一次,所述文件不涉及制备具有至少等于8的碳数的氨基酸。该描述的方法使用具有短链(5个碳)的腈化合物,以制备具有6个碳的产物,其具有与本发明寻求的化学性质非常不同的化学性质。此外,所述文件不涉及生物来源的氨基酸的制备。

[0010] 关于环境的当前发展导致在能量和化学领域优先开发来源于可再生来源的天然原材料。当前只有少数单体从生物来源的原材料,如蓖麻油(其允许制备以商标Rilsan® 销售的聚酰胺11)、芥酸油(其允许制备聚酰胺13/13)或羟基廿碳烯油(huile lesquérولية)(其允许制备聚酰胺13)进行制备。

[0011] 典型地,用于制备11-氨基十一烷酸的方法包含下列步骤:

[0012] 1) 使蓖麻油醇解(甲醇分解)为蓖麻油酸甲酯(RM),

[0013] 2) 使RM裂化(热解),

[0014] 3) 蒸馏以便回收十一碳烯酸甲酯

[0015] 4) 使十一碳烯酸甲酯水解为十一碳烯酸,

[0016] 5) 溴氢化以获得11-溴代十一烷酸

[0017] 6) 使用含氨水溶液的氨解作用,以便得到11-氨基十一烷酸。

[0018] 在磷酸(作为催化剂)存在时通过水解聚合使11-氨基十一烷酸缩聚反应,随后允许获得聚酰胺11。

[0019] 数十年以来工业上实施的用于合成11-氨基十一烷酸的方法大体上是令人满意的。然而,它具有某些缺点。第一缺点是其实施在实践中面临使用单一特定的原材料,蓖麻油。此外,该蓖麻籽包含毒素:蓖麻毒,其是极其有毒的。第二缺点与某些使用的反应剂,特别地氨和溴相关,它们要求小心储存并且使用昂贵,并且需要对用于分离和回收该形成的溴化铵的特定装置的投资。第三个缺点与经由该方法获得的副产物相关:丙三醇以及许多需要分别地增值的副产物,如庚醛、酯醇(esterol):未裂化的脂肪酸酯的混合物。

[0020] 文件US6307108(特别地参看第9栏,第25-58行)描述了从来自蓖麻油的十一碳烯酸甲酯(UM)制备12-氨基十二烷酸甲基酯。该方法包括UM的加氢甲酰化步骤以形成C12醛酯,然后是还原胺化步骤以便制备C12氨基酯。为了能够制备相应的氨基酸,这种方法需要在具有引起氨基酯直接缩聚为“聚酰胺”的缺点的条件下实施的氨基酯的附加水解步骤,其链增长由于存在酯基而被限制。

[0021] 本发明的目的因此是找到用于直接合成 ω -氨基酸的新型方法,其涉及其它原材料和反应剂,其避免形成副产物,其使步骤数最少,并且其不具有上述的缺点。

[0022] 本发明的目的还是找到用于合成该整个范围的长链 ω -氨基酸的新型方法,其是实施简单的,并且其尽可能地使用可再生原材料,优选是广泛地可获得的可再生原材料。

[0023] 措辞“广泛可获得的可再生原材料”用来表示容易地以与工业生产相容的量可得到的并且是便宜的原材料,例如来自已经种植和/或易于种植的植物。

[0024] 在这种“生物”方法中,申请人已经描述了数种用于从可再生来源的不饱和脂肪酸腈合成 ω -氨基酸的方法。专利文件W02010055273、FR11.55174、FR11.56526和FR11.57542特别地描述了通过氧化断裂或通过丙酸酯的交叉复分解(产生腈-酸,然后使其氢化得到

氨基酸)从不饱和脂肪腈合成 ω -氨基酸的步骤。这些方法包括使用催化剂和辅助原材料(其是相对昂贵的,如丙烯腈或丙烯酸甲酯)的复分解。特别地,用于催化该复分解的钨配体是非常特定的并且构成该催化剂的成本的大部分。此外,如果丙烯酸甲酯或丙烯腈本身不是生物来源的,在通过这些方法形成的氨基酸的所有碳上,至少2个碳不是生物来源的,仍然寻求其改善,其中目的是制备其以100%可再生为目标的氨基酸。此外,特别地在文件W02010055273中,方法包括受控臭氧解,其适合从碳链中除去碳,而相反地在合成特性聚酰胺的情况下,寻求提高所制备的单体的碳链的长度。此外,在上述文件中的复分解方法不产生氨基酸,而产生氨基酯(当该原材料是,例如,脂肪酸酯和丙烯腈,或者脂肪腈和丙烯酸甲酯时)。为了制备传统的聚酰胺,该氨基酯必须被预先再转变为氨基酸,其要求另外的很复杂的步骤以在高温条件下使酯官能团水解,而不引发该氨基酯的聚合反应。

[0025] 本发明的目的因此还是找到使用更简单的并且更低廉的催化剂(特别地配体)和辅助材料的新型方法,并且该方法允许提高氨基酸的可再生来源材料的含量。

[0026] 申请人现在已经找到涉及使用氢(H_2)和一氧化碳(CO)使不饱和脂肪腈加氢甲酰化的步骤的新型合成方法,而不包括上述的缺点。

[0027] 发明的详细说明:

[0028] 在本说明书,具体说明:当提到范围时,“为…至…范围”或“为…至…”类型的措辞包括该范围的端值。相反地,措辞“在…和…之间”排除该范围的端值。

[0029] 除非另作说明,否则百分比表示摩尔百分比。

[0030] 除非另作说明,否则提到的参数是在大气压进行测量。

[0031] 本发明的主题因此是用于合成式 $HOO-C-R'-CH_2NH_2$ 的 ω -氨基酸化合物的方法,

[0032] 其中 R' 是包含6至15个碳原子的烷基或包含6至15个碳原子和0至2个不饱和的亚烷基,

[0033] 其包括:

[0034] 1)不饱和脂肪腈的加氢甲酰化步骤,不饱和脂肪腈选自下式化合物和其混合物:
 $R_1-CH=CH-[(CH_2)_q-CH=CH]_m-(CH_2)_r-CN$,

[0035] 其中 R_1 是H(氢)或包含1至11个碳原子,必要时包含羟基官能团的烷基,该一个或多个C=C双键可以为顺式或反式构型, q 、 m 和 r 是整数指数,使得 $q=0$ 或 1 , $0 \leq m \leq 2$ 和 $4 \leq r \leq 13$,

[0036] 通过使所述腈与一氧化碳和氢气反应进行实施,以获得至少一种下式的脂肪醛腈:

[0037] $HOC-R'-CN$,

[0038] 2)在二氧(分子氧)存在时的氧化步骤,在该步骤期间在步骤1中获得的醛腈被转化为下式的脂肪酸-腈:

[0039] $HOO-C-R'-CN$,

[0040] 3)还原步骤,在该步骤期间在步骤2)中获得的酸-腈被转化为下式的 ω -氨基酸:

[0041] $HOO-C-R'-CH_2NH_2$ 。

[0042] 本发明的新型方法,其中实施不饱和脂肪腈的加氢甲酰化步骤,然后如此产生的醛的氧化为酸的步骤,然后是腈官能团的还原为胺官能团的步骤,引起氨基酸的直接合成。

[0043] 有利地,根据本发明的方法还包括在步骤1)之前对脂肪腈实施的与烯烃的催化交

又复分解步骤以便制备对应于式 $R_2-CH=CH-(CH_2)_r-CN$ 的 ω -不饱和脂肪腈,在式中 R_2 是H或包括1至3个碳原子的烷基,优选对应于下式 $CH_2=CH-(CH_2)_r-CN$,即优选当 R_2 是H时,该烯烃选自:乙烯、丙烯、丁-1-烯和丁-2-烯、优选乙烯、丙烯和丁-1-烯,优选乙烯或丁-1-烯。

[0044] 当 R_2 是烷基时,在加氢甲酰化期间,在加入CO之前,可以使双键返回至末端位置,并因此可以引起线性氨基酸,这解释了为什么上述不同的烯烃可用于本发明方法中。这种与烯烃的催化交叉复分解步骤通常在与例如在专利申请W02010055273的第9页第12至18行中描述的相同条件下进行实施。

[0045] 在根据本发明的方法中使用的起始不饱和脂肪腈通常从不饱和的(或羟基化的)脂肪酸或酯化合物通过这些化合物的至少一个酸或酯官能团的腈化(氨化)获得,这些化合物可以来自化石来源或可再生来源的原材料。

[0046] 不饱和脂肪酸或酯化合物可以例如根据由专利文献US4510331描述的方法获得。后者特别地描述了通过2,7-辛二烯-1-醇的异构化为7-辛烯-1-醛,然后使后者氧化为酸来制备7-辛酸。该2,7-辛二烯-1-醇在工业上根据在专利文件GB2074156A和DE3112213中描述的方法通过在钨催化剂存在时使丁二烯与水反应("调聚反应")进行制备。这种类型方法使用化石来源的原材料。

[0047] 或者,不饱和脂肪腈由来自天然油的可再生来源的不饱和脂肪酸或酯进行制备。这些最近由Arkema开发的方法特别地描述在以下专利文件中:W02010055273、FR11.55174、FR11.56526和FR11.57542。

[0048] 对于本发明来说,该术语"脂肪腈"优选理解为至少部分地由不饱和天然脂肪酸获得的那些。有利地,根据本发明的方法因此包括从下式的天然来源的不饱和脂肪酸或酯制备所述脂肪腈的步骤: $(R_1-CH=CH-[(CH_2)_q-CH=CH]_m-(CH_2)_r-COO-)_p-G$,其中p是整数指数使得 $1 \leq p \leq 3$,和G是H(氢)、具有1至11个碳原子的烷基或包含2或3个携带1或2个羟基官能团的碳原子的基团,所述一个或多个C=C双键可以为顺式或反式构型,所述制备包括:

[0049] -该天然来源的不饱和脂肪酸(或酯)的羰基官能团的氨化(其在于在产物中引入氨的作用),得到腈官能团。

[0050] 本领域技术人员熟知的通过氨化(或腈化,该两个术语无差别地进行使用)从酸合成腈的反应流程可以通过下列方式进行概括:

[0051] $R-COOH+NH_3 \rightarrow [R-COO-NH_4^+] \rightarrow [R-CONH_2]+H_2O \rightarrow RCN+H_2O$ 。

[0052] 这种流程如适用于 ω -不饱和脂肪酸一样好地适用于天然脂肪酸(酯)。该方法可以在液相中或气相中间歇地进行实施,或在气相中连续地进行实施。该反应在高于250℃的高温和在催化剂存在时进行实施,该催化剂通常是金属氧化物和最通常是氧化锌。形成的水的连续除去(而且同时夹带未反应的氨)能够使反应快速完成。

[0053] 液相氨化是非常适合于长脂肪链(包含至少10个碳原子)。然而,当使用较短的链长度进行操作时,气相氨化可能变得更适合的。从GB641955还已知,使用脲或三聚氰酸作为试剂实施该氨化。还可以使用任何其它氨源。

[0054] 根据一种特定的实施方式,根据本发明使用的不饱和脂肪腈由不饱和的天然长链脂肪酸进行制备。术语"天然长链脂肪酸"用来表示来自植物界或来自动物界(包括藻类及其它微生物)的酸,其因此是可再生的,每分子包含6至24个碳原子,优选具有至少7个(如果最后的氨基酸具有至少8个C)碳原子,优选至少8个碳原子,优选至少10个碳原子,优选至少

14个碳原子。这些不同酸来自从不同的植物提取的植物油,如向日葵、油菜籽、亚麻荠、蓖麻、雷斯克勒(*lesquerella*)、橄榄、大豆、棕榈树、胡荽、旱芹、莳萝、胡萝卜、茴香或白池花(*meadowfoam*)。它们也来自陆地或者海洋动物界,并且在后者情况下,等同地以鱼、哺乳动物和藻类形式获得。它通常是来源于反刍动物、来自鱼(如鳕鱼)或者来自海洋哺乳动物(如鲸或者海豚)的脂肪。

[0055] 作为更特别地适合于实施本发明的不饱和脂肪酸,可以提到:伞形花子油酸(顺-6-十八碳烯酸),通过乙烯解(与乙烯的交叉复分解)获得的它的衍生物6-庚烯酸, α -亚麻酸(6,9,12-十八碳三烯酸),这些酸可以例如从胡荽获得;顺式-8-二十烯酸,顺式-5,8,11,14-廿碳三烯酸(花生四烯酸),蓖麻油酸,其在脱水之后得到共轭8,10-十八碳二烯酸;癸烯酸(顺式-9-癸烯酸),棕榈油酸(顺式-9-十六碳烯酸),肉豆蔻脑酸(顺式-9-十四碳烯酸),油酸(顺式-9-十八碳烯酸),通过油酸的乙烯解获得的9-癸烯酸,该油酸例如,反油酸(反式-9-十八碳烯酸),蓖麻油酸(12-羟基-顺式-9-十八碳烯酸),9-二十碳烯酸(顺式-9-二十碳烯酸),亚油酸(9,12-十八碳二烯酸),瘤胃酸(9,11-十八碳二烯酸),共轭亚油酸(9,11-十八碳二烯酸),这些酸可以从向日葵、油菜籽、蓖麻、橄榄、大豆、棕榈树、亚麻、鳄梨、沙棘、胡荽、旱芹、莳萝、胡萝卜、茴香、白池花(*meadowfoam*)获得;10,12共轭亚油酸(10,12-十八碳二烯酸),通过例如蓖麻油酸甲酯的热裂化获得的10-十一碳烯酸;11-十八碳烯酸(顺式-11-十八碳烯酸),巨头鲸鱼酸(顺式-11-二十碳烯酸),羟基廿碳烯酸(14-羟基-顺式-11-二十碳烯酸),鲸蜡烯酸(顺式-11-二十二碳烯酸),其可以从雷斯克勒油(羟基廿碳烯酸)、*Camelina sativa*油(巨头鲸鱼酸)、无患子科植物的油、鱼脂、微藻类油(鲸蜡烯酸)获得,通过12-羟基硬脂酸(其本身通过蓖麻油酸(异油酸和它的反式等价物)的氢化获得)、共轭亚油酸(9,11-十八碳二烯酸,其例如通过蓖麻油酸的脱水获得)脱水获得;(顺式-或反式-)12-十八碳烯酸,其例如通过12-羟基硬脂酸(缩写作为12HSA,本身通过蓖麻油酸的氢化获得)的脱水获得,10,12共轭亚油酸(10,12-十八碳二烯酸),12-十三碳烯酸,其通过羟基廿碳烯酸的酯(特别地甲酯)的热裂化获得;芥酸(顺式-13-二十二碳烯酸)和巴西烯酸(反式-13-二十二碳烯酸),其可以例如从芥酸油菜籽(*colza érucique*),从缎花属或从海甘蓝(*choux marin*)获得;(顺式-或反式-)13-二十烯酸,其通过14-羟基二十烷酸(本身通过羟基廿碳烯酸的氢化获得)的脱水获得,(顺式-或反式-)14-二十烯酸,其通过14-羟基二十烷酸(缩写作为14HEA)的脱水(脱水可以在该OH两侧进行实施)获得,14HEA本身通过羟基廿碳烯酸(*acide lesquerollique*)的氢化获得,神经酸(顺式-15-二十四烷酸),其可以是从小蒜头果和从缎花(*Lunaria annua*,亦被称为“monnaie du pape” 英文为“honesty”或“money plant”)获得;或者其混合物。还可以通过直接地对这些饱和和羟基化的脂肪酸实施转化为腈(如在具有申请号FR11.56526的专利文献中描述地)免除12HSA和14HEA酸的脱水步骤。这种技术方案的优点是与蓖麻油的其它脂肪酸混合的蓖麻油酸的氢化产生的混合物不再仅仅包含12HSA、硬脂酸和棕榈酸作为主要物种。在转化为腈之后(或与其同时)的脱水产生非常清洁的包含大于85%的单不饱和腈的腈。如在专利文献FR11.56526中描述地,对于14HEA同样如此。

[0056] 在上述的不饱和脂肪酸中,优选最大量地可得到的那些,特别地在 δ -9或 δ -10位置(从酸基开始编号)不饱和的脂肪酸。实际上优先使用包含10至24个碳原子的腈和脂肪酸,优选包含10个碳或11个碳的具有在 ω 位置(即在对于酸基的链末端)的不饱和的那些。例

如,优选具有18个碳的分别地包含在相对于腈或酸基的 δ -9或10位置(即在 ω -9或8位置)的不饱和的脂肪酸,其通过乙烯解将产生 ω -不饱和酸,以及蓖麻油酸,其通过它的甲酯的热裂化得到十一碳烯酸甲酯。

[0057] 如上所述的脂肪酸可以通过本领域的技术人员熟知的任何技术进行分离:分子蒸馏,包括短程蒸馏,结晶、液-液萃取、与络合(包括使用超临界CO₂的提取),和/或这些技术的任何组合。

[0058] 根据本发明方法的一种特定的实施方式,不饱和脂肪腈从脂肪酸酯获得,后者可以有利地选自上述脂肪酸的酯,特别地它们的甲酯。用于从脂肪酸酯获得脂肪腈的途径例如描述在文件W02010089512中。

[0059] 根据另一种实施方式,该不饱和脂肪腈从羟基脂肪酸,如12HSA和14HEA获得。更一般地,该羟基脂肪酸可以有利地选自在具有申请号FR11.56526的专利申请中描述的那些。

[0060] 或者,该不饱和脂肪腈从甘油三酯获得,后者可以有利地选自:包含不饱和脂肪酸甘油三酯的混合物的植物油,如向日葵油、菜籽油、蓖麻油、雷斯克勒油、亚麻荠油、橄榄油、大豆油、棕榈油、无患子科植物(sapindacées)油、特别地鳄梨油、沙棘油、芫荽油、芹菜油、莴苣油、胡萝卜油、小茴香油、芒果油、白池花(meadowfoam)油,和其混合物;微藻类;动物脂肪。

[0061] 根据另一种实施方式,该不饱和脂肪腈从植物蜡,例如加州希蒙得木蜡获得。

[0062] 有利地,根据本发明的方法还包含,在如上所述的氨化步骤之前:

[0063] -对天然来源的不饱和脂肪酸(或酯或甘油三酯)实施与乙烯(或其它C₂至C₄轻 α -烯烃)的催化交叉复分解反应,或

[0064] -使天然来源的不饱和脂肪酸或酯热解,然后是蒸馏(然后在酯的情况下任选地水解为酸),

[0065] 以制备下式的 ω -不饱和脂肪酸(或酯):

[0066] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_r-\text{COOR}_2$, R₂是H或C₁-4烷基,

[0067] 并使得,在对这种 ω -不饱和脂肪酸(或酯)实施的氨化步骤之后,获得下式的 ω -不饱和脂肪腈:

[0068] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_r-\text{CN}$ 。

[0069] 从不饱和脂肪酸/酯获得这种不饱和脂肪腈特别地描述在专利申请W0201005527中,特别地在描述所述文件的主题方法的“第一阶段”的段落中:即在第5页第12-32行、第7页第17-26行、第8页第1-9行、第10页第29行至第11页第19行中。

[0070] 根据本发明方法的一种特定的实施方式,使用通过在以下两个连续步骤(顺序是不重要的)中使不饱和脂肪酸/酯转化而获得的式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{CN}$ 的 ω -不饱和腈:乙烯解(与乙烯的交叉复分解)和氨化,如在文件W02010055273中描述的那样。根据该方法的另一种变型,羟基化脂肪酸用作为原材料,如蓖麻油酸和羟基廿碳烯酸,其对应于通式 $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$,其中R₁等于 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 和p分别地等于7和9。使其甲酯形式的酸经受热解,产生式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{p+1}-\text{COOCH}_3$ 的 ω -不饱和酯,其通过氨化,直接地或经由酸被转化为 ω -不饱和腈。根据又一个实施方式,该不饱和脂肪腈如在文件FR11.55174中描述地,通过脂肪酸、酯或甘油酯类型的化合物的氨化(产生该相应的不饱和腈)进行制备。根据本发明方法的一个特定实施方式,如在文件FR11.56526的方法中地实施每分子包含至少18

个碳原子的不饱和羟基化脂肪酸的氢化(产生饱和的羟基化脂肪酸),然后使其脱水(产生单不饱和脂肪酸),而且还具有单不饱和脂肪酸的酸官能团的腈化的中间步骤(产生不饱和腈)或者饱和羟基化脂肪酸(其由氢化步骤产生)的酸官能团的腈化与伴随的脱水(产生不饱和脂肪腈)的中间步骤。用于获得不饱和脂肪腈的特定条件描述在文件FR11.57542中,包括在固体催化剂存在时在以气相或者以液体-气体混合相连续地操作的反应器中通过氨的作用使式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$ 的 ω -不饱和酸/酯腈化,其中 n 是7或者8和 R 是H或者包含1至4个碳原子的烷基。

[0071] 无论它是否是对脂肪腈或对不饱和酸(或者脂肪酸酯)的复分解问题,在本发明方法的某些变型中进行的与烯烃(如乙烯)的交叉复分解反应在20至100℃的温度下在1至30巴的压力下,在传统的复分解催化剂(例如钨类型催化剂)存在时进行实施。反应时间根据使用的反应剂进行选择并以尽可能接近该反应的平衡。该反应在烯烃压力下进行实施。

[0072] 在本发明方法的一种变型中进行的热解反应优选对所涉及的脂肪酸的酯形式(通常甲酯)进行实施。该反应在过热水蒸汽存在时在400至750℃至优选500至600℃的高温下进行实施。

[0073] 优选,该起始酸是羟基酸,并且它优选是蓖麻油酸或者羟基廿碳烯酸,蓖麻油酸是优选的,因为根据本发明方法它产生12-氨基十二烷酸。

[0074] 根据一种优选实施方式,根据本发明的方法由从下式的单不饱和脂肪腈化合物:

[0075] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_r-\text{CN}$,

[0076] 合成下式的 ω -氨基酸化合物的方法组成

[0077] $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{r+2}-\text{CH}_2\text{NH}_2$,

[0078] 包括下列步骤:

[0079] -不饱和腈化合物的加氢甲酰化,以获得下式的腈-醛化合物 $\text{HOC}-(\text{CH}_2)_{r+2}-\text{CN}$,然后

[0080] -腈-醛化合物的氧化,以获得相应的下式的腈-酸化合物

[0081] $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{r+2}-\text{CN}$,和

[0082] -腈-酸化合物的还原,以得到下式的 ω -氨基酸

[0083] $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{r+2}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。

[0084] 1)加氢甲酰化

[0085] 加氢甲酰化,亦被称为羰基合成法,是用于从烯烃制备醛的合成途径,其在1938年由来自Ruhrchemie的Otto Roelen发现。基础反应为如下:

[0086]
$$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{cat}} \text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{R}-\text{CH}(\text{CHO})-\text{CH}_3。$$

[0087] 这种方法在工业上广泛地用于制备在C3-C19范围中的醛。丁醛此外是通过这种使用加氢甲酰化作为合成途径的反应而合成的主要产品,具有大约75%总产量。根据本发明方法的加氢甲酰化步骤使用熟知的并且已经由传统的加氢甲酰化方法所采用的方法和装置。所有的用于加入和混合反应剂和一种或多种催化剂的组分的通常方法,如同通常用于传统的加氢甲酰化反应的分离技术,因此可以用于本发明方法的这种步骤。根据本发明方法的加氢甲酰化步骤具有能够直接地用在许多已有的装置中的优点。例如,甲氧基羰基化和羟基羰基化都不是这种情况。

[0088] 有利地,该加氢甲酰化步骤在包含以下的催化剂体系存在时进行催化:

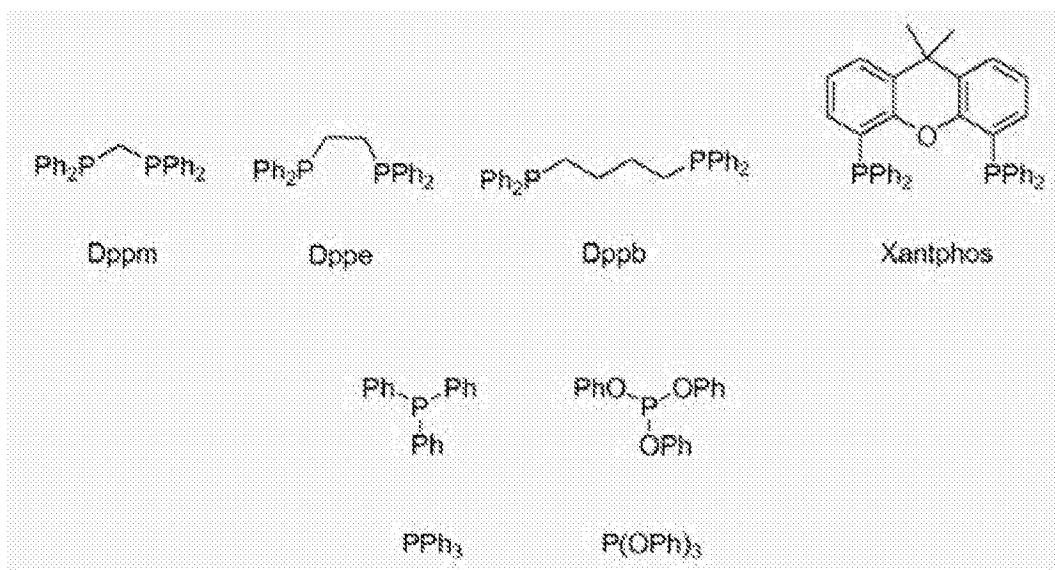
[0089] -至少一种元素周期表的第V至XI族的金属,该元素因为它使不饱和腈转化的活性而被选择,优选至少一种第VIII族金属,优选至少一种选自铑、钯、钴和钌的金属和其混合物;和

[0090] -至少一种二齿配位体,其因为有利于线性醛的加氢甲酰化反应选择性而被选择,优选至少一种螯合二膦,或者单膦或者一亚磷酸酯类型单齿配位体。

[0091] [配体]/[金属]摩尔比有利地为60:1至1:1,优选40:1至5:1,优选30:1至10:1,优选20:1至10:1。

[0092] 优选,该体系包含至少一种螯合二膦或者至少一种单膦或者一亚磷酸酯,其选自:Dppm、Dppe、Dppb、Xantphos、PPh₃和P(OPh)₃,优选Xantphos。

[0093]



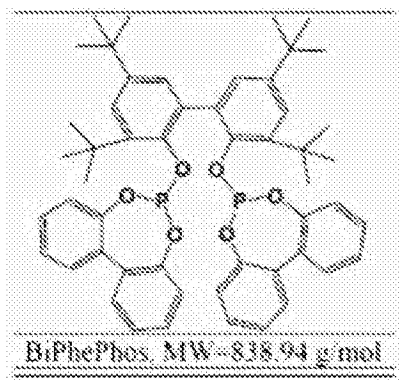
[0094] 有利地,该体系的金属以包含所述金属和至少一种化合物的前体的形式进行提供,所述化合物选自:乙酰丙酮酸盐、卤化物、羰基化合物和其混合物。

[0095] 铑基催化剂是优选的;它们显著地改善了该转化。铑催化剂具有更好的对醛的选择性,引起更少的氢化反应(作为平行反应)和提供明显有利于线性产物的线性产物/支化产物比率。

[0096] 有利地,该加氢甲酰化催化剂体系包含铑,其优选借助于Rh(I)基前体如Rh(acac)(CO)₂进行提供,其中acac是乙酰丙酮酸根配体和CO是羰基配体,和任选地另一种金属前体,如钌基前体,其例如以Ru₃(CO)₁₂形式提供。该加氢甲酰化优选通过选自以下的体系进行催化:Rh-PPh₃, Rh-P(OPh)₃和Rh-Xantphos,和其混合物。

[0097] 数种策略允许将不饱和脂肪腈的双键移动到末端位置中,在那里进行羰基化。可以使用双重催化剂体系,其中第一钴或者钌催化剂,其使内烯烃异构化为末端烯烃,与用于加氢甲酰化的第二铑催化剂平行地介入。根据另一种实施方式,除根据本发明使用的催化剂体系之外,甲磺酸(AMS)的存在还允许使该双键定向在末端位置中。根据另一种实施方式,除如上所述的那些之外,将第二配体,例如biphephos,加入到铑前体中以便产生催化物种,其平行地确保该双键的动态异构化。因此,本发明方法允许使用具有内双键的腈,并且改善线性产物的产率。

[0098]



[0099] 该加氢甲酰化优选在有机介质中,优选以在甲苯中的溶液形式进行实施,但还可以在无溶剂时进行实施。该介质还可以是含水的,例如在该方法在复分解步骤期间使用丙烯的情况下,但是存在产物溶解度问题的风险。

[0100] 根据本发明的方法,该加氢甲酰化在70至150℃,优选100至140℃,优选120至140℃的范围中的温度,优选在近似等于140℃的温度下进行实施。

[0101] 优选,该加氢甲酰化步骤在为2至24小时,优选2至6小时的时间段中进行实施。

[0102] 加氢甲酰化优选在5至50巴,优选10至40巴,优选10至30巴的范围中的CO/H₂分压下,优选在20巴的CO/H₂下并且按照在1:3至3:1范围中,优选大约等于1:1的CO:H₂比率进行实施。优选地避免使用过多的H₂。典型的合成气,当它来自天然气时,具有1:2至1:3的CO:H₂比率,而当它来自生物质时,更确切地具有2:1至1:2的CO:H₂比率。特别有利的是使来自生物质的贫含氢的合成气升值。

[0103] 按照根据本发明的方法,该[基质]/[金属]比率有利地在5000至500000,优选5000至400000,优选5000至300000,优选5000至200000,优选5000至150000的范围中。

[0104] 按照本发明方法的一种特定的实施方式,该加氢甲酰化步骤包括该加氢甲酰化催化剂体系的再循环,任选地通过提供的新的(或者“新鲜的”)催化剂和/或新的(或者“新鲜的”)配体在随后的加氢甲酰化周期期间进行补充。

[0105] 优选,该再循环的催化剂体系通过溶剂和/或腈-醛和/或未反应的反应剂(其例如包含在蒸馏残余物中)的至少部分蒸发而获得。然后将催化剂再循环到加氢甲酰化反应器中,任选加入膦和/或铑和/或清除蒸馏残余物。

[0106] 2)氧化(或者自动氧化,或者“自氧化”)

[0107] 在加氢甲酰化步骤之后,获得的腈-醛与分子氧接触时具有非常容易地氧化的优点。

[0108] 根据一种优选实施方式,根据本发明的方法的氧化步骤通过将分子氧或者包含分子氧的气体混合物鼓泡在由该加氢甲酰化产生的产物中,任选地在该加氢甲酰化催化剂存在时进行实施。

[0109] 按照本发明的一种特别的实施方式,使用具有高度纯分子氧,即高于80摩尔%,优选高于90摩尔%,甚至更优选地高于99摩尔%的纯度。或者,非常简单地使用空气或富含分子氧的气体。

[0110] 优选,该氧化步骤在不加入溶剂和/或不加入分子氧活化催化剂时进行实施。当加入微量碱和/或其它金属作为催化剂时,关于醛,观察到产率的轻微改善(获得几个产率百分点的提高)。不同的方法可以用于这种氧化步骤,特别地在专利文件US6680395、

US6696582、US6800783、US7138544、US7799945、W010108586和FR2769624中描述的那些。按照本发明方法的一种特别有利的实施方式,该氧化步骤如在文件US6696582中,在无催化剂时,在使用两个相继的温度平台的两个氧化步骤中进行实施,特别地用于控制该反应的放热性。优选,该氧化在微型反应器中进行实施,其具有快速地排出反应热的优点。

[0111] 在该氧化步骤在催化剂存在时进行实施的情况下,特别地可以使用在专利文件US7799945和US7138544中描述的那些。典型地,使用碱性催化剂(通常以酸盐形式)和取自周期表的第IV至XII族的辅助催化剂。该碱改善了气体-液体接触表面,并因此改善了氧在介质中的迁移。正是该溶解氧的量决定了该氧化反应的动力学。在氧化期间使用这些催化剂然而不是必需的。强烈搅拌或者微型反应器的使用通常足以获得非常好气体-液体接触,并因此非常好的物质交换。

[0112] 优选,该氧化步骤在1巴至50巴,特别地1巴至20巴,优选1至5巴的分子氧分压下进行实施。当分子氧为富集形式时(在比在空气中更高的分压下),特别地具有高于80%的纯度,注入到反应介质中的分子氧的分压优选在5至20巴的范围中。

[0113] 有利地,通过鼓泡,优选以空气流或者氧气流的形式,使该分子氧连续地注入该反应介质中。这是因为以微泡的形式注入的分子氧促进气体-液体接触并且改善在该液体中的溶解速度。术语“微泡”用来表示其平均直径为1微米至3mm,优选100微米至3mm,优选500微米1mm的气泡。为此,可以使用任何分散技术:非常强烈的搅拌,自吸涡轮(autoaspirante turbine),Buss ChemTech类型的Loop® 反应器,微反应器,降膜接触器(contacteur à film tombant)。在后者情况下,可能不存在微泡,因为无问题地进行该物质转移。还可以使用对于粘性介质来说理想的“旋转盘”反应器或者“旋转填充床(Rotating packed bed)”反应器。

[0114] 有利地,分子氧相对于由加氢甲酰化步骤产生的产物的摩尔比在3:2至100:2的范围中。

[0115] 关于该氧化反应的化学计量,在摩尔比方面讨论是更实用的,因为该反应是快速的并且放热的。当已经使过量分子氧(表示大于该化学计量的100%,优选大于该化学计量的110%,优选大于该化学计量的120%,甚至大于该化学计量的220%)通过时,该反应通常被终止。相对于脂肪腈-酸,分子氧摩尔比因此为该化学计量的100%至5000%(排除端值),优选高于110%。

[0116] 有利地,氧化在0℃至100℃,优选20℃至100℃,特别地30℃至90℃,优选40℃至80℃的温度下,任选地在2个接连的升高的温度平台中进行实施。

[0117] 3)使腈官能团还原或者氢化为胺

[0118] 分别地从脂肪腈-酯或者脂肪腈-酸合成 ω -氨基脂肪酸酯或者 ω -氨基脂肪酸的步骤由传统的还原或者氢化组成。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。使腈官能团还原为伯胺对于本领域技术人员是熟知的。氢化是例如在贵金属(Pt、Pd、Rh、Ru等)存在时在20至100℃之间的温度下在1至100巴,优选1至50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,所述催化剂可以产生更苛刻的条件,其中约150℃的温度和几十巴的高压。为了促进形成伯胺,该方法优选使用氨分压进行实施。有利地,使该脂肪腈-酸还原为 ω -氨基脂肪酸的步骤由使用任何传统的催化剂,优选阮内镍和钴,特别地任选地沉积在载体(如二氧化硅)上的阮内镍的氢化组成。

[0119] 聚酰胺的合成

[0120] 按照一种有利的实施方式,根据本发明的方法还包括通过使用在步骤3)中获得的 ω -氨基酸的聚合反应合成聚酰胺的步骤。

[0121] 例如从蓖麻油开始,实施甲醇分解以获得下式的蓖麻油酸甲酯:

[0122] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$

[0123] 然后实施热裂化以获得十一碳烯酸甲酯

[0124] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOCH}_3$

[0125] 其可以进行水解以得到十一碳烯酸

[0126] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$

[0127] 然后是腈化步骤允许获得十一碳烯腈

[0128] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CN}$ 。

[0129] 或者,直接地实施使十一碳烯酸甲酯转化为腈。

[0130] 如此产生的十一碳烯腈按照下列步骤用于本发明方法中:

[0131] 1)在CO和H₂存在时,使腈加氢甲酰化,以获得包含12个碳的腈-醛:

[0132] $\text{HOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CN}$

[0133] 2)使醛自动氧化为酸,以获得:

[0134] $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CN}$

[0135] 3)使腈还原,以获得C12氨基酸

[0136] $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

[0137] 其允许通过聚合反应制备可再生来源的聚酰胺12。

[0138] 从富含下式的油酸(顺式-9-十八碳烯酸)的油开始:

[0139] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOR}$,

[0140] 可以如下实施:

[0141] -乙烯解(与乙烯或者另一种 α -烯烃的交叉复分解),以获得:

[0142] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}_2+\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOR}$

[0143] -脂肪酸的甲醇分解和分离,以便分离壬烯酸甲基酯:

[0144] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$,

[0145] -酯的水解,以得到酸 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$,

[0146] -酸的腈化,以得到癸烯腈 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CN}$ 。

[0147] 然后根据本发明方法使癸烯腈经受以下步骤:

[0148] -癸烯腈的加氢甲酰化,以得到C11醛-腈: $\text{HOC}-(\text{CH}_2)_9-\text{CN}$,

[0149] -自动氧化,以形成C11酸-腈: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_9-\text{CN}$,

[0150] -还原,以形成11-氨基十一烷酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 。

[0151] 通过11-氨基十一烷酸的聚合反应制备聚酰胺11。

[0152] 或者,可以将油酸转化为油腈(nitrile oléique),然后进行实施乙烯解(或者与 α -烯烃的其它交叉复分解)以获得包含10个碳原子的腈。

[0153] 通过实施本发明方法,可以合成整个范围的 ω -氨基酸,并因此整个范围的聚酰胺和聚合物。

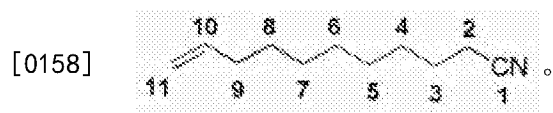
实施例

[0154] 除非另有说明,否则所有百分比是以摩尔数计的百分比。

[0155] 1.材料

[0156] $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (由Strem销售)用作为加氢甲酰化催化剂前体。膦(由Strem销售)如接收或者合成时的样子进行使用。

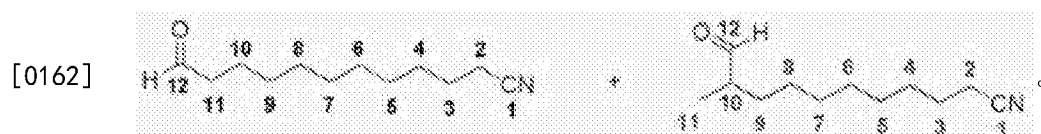
[0157] 2.基质



[0159] 3.加氢甲酰化反应

[0160] 一般工序:该加氢甲酰化反应在30ml不锈钢高压釜中进行实施。在典型条件下, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (0.001毫摩尔)、膦或者二膦(0.02毫摩尔)和十一碳烯腈(5.0毫摩尔)在甲苯(10ml)中的溶液在Schlenk试管中在惰性氩气氛下进行混合以形成均匀溶液。在环境温度下搅拌1h之后,经由引流管将这种溶液引入在惰性气氛下进行预先调节的高压釜中。将该反应器密封、使用 CO/H_2 混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度在以20巴的 CO/H_2 混合物进行加压,然后使用水浴或者油浴被加热到所希望的温度。使用磁棒搅拌该反应介质。在反应期间,取数个样品以监测该转化。在适当的反应时间之后,使高压釜返回至环境温度和至大气压。收集该混合物然后通过NMR进行分析。

[0161] 由十一碳烯腈得到的加氢甲酰化产物:



[0163] 实施例1:根据本发明方法的加氢甲酰化步骤

[0164] 在Schlenk试管中在惰性氩气氛下制备 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (0.25mg,0.001毫摩尔)、Xantphos (11.6mg,0.02毫摩尔)和十一碳烯腈(826mg,5.0毫摩尔)在甲苯中(10ml)的溶液,以形成均匀溶液,其在环境温度下搅拌1h。该Xantphos/铑摩尔比为20:1和基质/铑摩尔比为5000:1。经由引流管将该溶液引入在惰性气氛下进行预先调节的30ml高压釜中。将该反应器密封、使用 CO/H_2 气体混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度下使用20巴的 CO/H_2 气体(1:1)进行加压,然后被加热到120℃。在2h之后,已经消耗了48%十一碳烯腈。在12h的反应时间之后,使介质返回至环境温度和至大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。该分析显示该十一碳烯腈的转化率这时为99%,而且残留8%比例的内烯烃,而92%的形成产物对应于支化(3%)和线性(97%)醛。

[0165] 实施例2:根据本发明方法的加氢甲酰化步骤

[0166] 在惰性氩气氛下在Schlenk试管中制备 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (0.13mg,0.0005毫摩尔)、Xantphos (5.8mg,0.01毫摩尔)和十一碳烯腈(826mg,5.0毫摩尔)在甲苯(10ml)中的溶液,以形成均匀溶液,其在环境温度下搅拌1h。该Xantphos/铑摩尔比为20:1和基质/铑摩尔比为10000:1。经由引流管将该溶液引入在惰性气氛下进行预先调节的30ml高压釜中。密封该反应器,使用 CO/H_2 气体混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度下使用20巴 CO/H_2 (1:1)进行

加压,然后被加热到120℃。在2h之后,已经消耗了25%的十一碳烯腈。在12h的反应时间之后,使介质返回至环境温度和至大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。该分析显示该十一碳烯腈的转化率为99%,而且残留9%比例的内烯烃,而91%的形成产物对应于支化(3%)和线性(97%)醛。

[0167] 实施例3:根据本发明方法的加氢甲酰化步骤

[0168] 在惰性氩气氛下在Schlenk试管中制备Rh(acac)(CO)₂ (0.06mg,0.0002毫摩尔)、Xantphos (2.3mg,0.004毫摩尔)和十一碳烯腈(826mg,5.0毫摩尔)在甲苯(10ml)中的溶液以形成均匀溶液,其在环境温度下搅拌1h。该Xantphos/铑摩尔比为20:1和基质/铑摩尔比为20000:1。经由引流管将该溶液引入在惰性气氛下进行预先调节的30ml高压釜中。密封该反应器,使用CO/H₂气体混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度下使用20巴CO/H₂(1:1)进行加压,然后被加热到140℃。在2h之后,已经消耗了22%的十一碳烯腈。在18h的反应时间之后,使介质返回至环境温度和至大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。该分析显示该十一碳烯腈的转化率这时为96%,而且残留6%比例的内烯烃,而94%的形成产物对应于支化(4%)和线性(96%)醛。

[0169] 4. 衍生自十一碳烯腈的加氢甲酰化产物的自动氧化

[0170] 在上面实施例1至3中获得的由十一碳烯腈加氢甲酰化产生的醛在溶于甲苯中时并且与空气(在环境温度下暴露于溶于甲苯中的空气24h)接触时快速地氧化。这种发现通过在¹³C NMR中在δ203ppm的醛官能团的羰基信号的消失和在δ180ppm的新信号(可归因于羧酸官能团的羰基)的出现得到证实。

[0171] 使自动氧化产物还原,以获得C12氨基酸:

[0172] 将Ru/SiC催化剂引入到装备有电磁搅拌器并且具有500ml容积的不锈钢高压釜中。将包含10g 11-氰基十一烷酸和140ml正丙醇和140ml氨水(28%重量氨)的混合溶剂的溶液引入高压釜中。在使用氮气吹扫该反应器多次之后,使用氢使该反应器加压至35巴。然后将该反应器加热到110℃并且使搅拌和温度保持恒定1.5h。该反应然后不再消耗氢和使高压釜的温度使降至70℃,然后压力降低至大气压并且取出无色液体。然后在大约60℃在真空下蒸发溶剂,收获12-氨基十二烷酸的白色晶体(9.7g)。

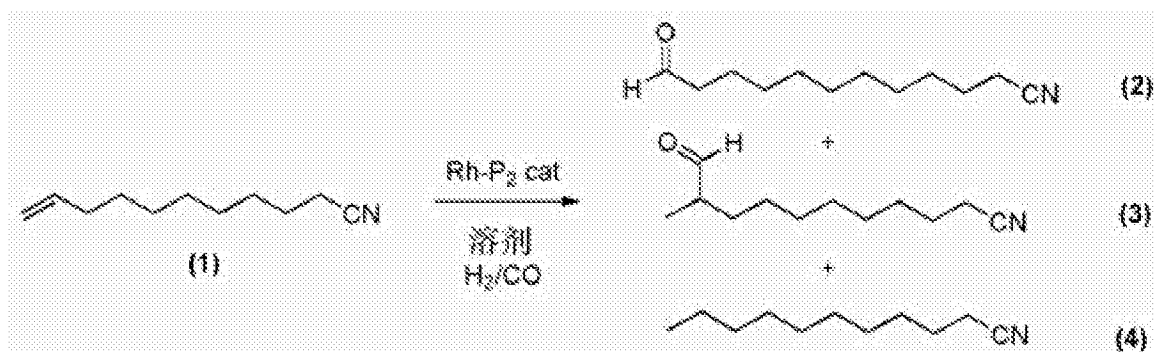
[0173] 5. 十一碳烯腈的加氢甲酰化结果

[0174] 5.1. 使用不同的催化剂

[0175] 研究了前体Rh(acac)(CO)₂与螯合二膦、膦或者亚磷酸酯的数种组合用于在有机介质中的十一碳烯腈的加氢甲酰化。结果整理在下表1中。使用所有的催化体系观察到基质转化为支化(b)和线性(l)醛的混合物。

[0176] 这些转化以及b/l区域选择性通过核磁共振谱学进行测定。

[0177]



[0178] 有利地,根据本发明的方法的加氢甲酰化步骤产生至少95%,优选至少97%的线性醛的选择性(相对于3种产物(2),(3)和(4))。

[0179] 表1:使用不同配体的十一碳烯腈加氢甲酰化^a

[0180]

条目	配体[L]	咬入角 [L]-[Rh](°)	转化率 (%) ^b	%内烯 烃 ^c	选择性(%) ^b		
					n-2	iso-3	4
1	Dppm	72	5	5	69	31	nd
2	Dppe	85	10	4	46	54	nd
3	Dppb	98	15	4	76	24	nd
4	Xantphos	107	12	4	97	3	nd
5	PPh ₃	0	85	5	71	29	nd
6	P(OPh) ₃ , 20 当量	0	85	9	68	32	nd
7	P(OPh) ₃ , 10 当量	0	70	8	66	34	nd

^a条件: [烯烃]=0.5M, S/Rh=5000, L/Rh=20,

100℃, 20 巴(CO/H₂)[1:1], 2h, 甲苯(10ml),

^b通过 ¹H NMR 测定的腈的转化率和醛的选择性, nd=未检测,

^c残余的内烯烃或者在反应期间形成的内烯烃 %。

[0181] 如在上面表1中所指出,Rh-PPh₃和Rh-P(OPh)₃体系显示出优良的活性,其允许在2h中使用0.2摩尔%的催化剂载量实现85%的转化率(条目5-7)。使用Rh-Xantphos体系观察到有利于线性醛的最好区域选择性,其允许实现97%(有利于线性醛),但是在100℃具有中等活性(转化率)。

[0182] 5.2.实验条件的影响

[0183] 研究了实验条件对该加氢甲酰化反应的活性和选择性。结果概括在下面的表2中。

[0184] 表2:使用Xantphos配体使十一碳烯腈加氢甲酰化

[0185]

条目	[S]/[Rh]	Xantphos(当量)	T(°C)	时间(h)	转化率(%) ^b	%内烯烃 ^c	选择性(%) ^b		
							n-2	iso-3	4
1	5000	20	100	2	12	4	97	3	nd
				24	75	6	97	3	
2	5000	20	110	2	26	5	97	3	nd
				24	99	8	97	3	
3	5000	20	120	2	48	6	97	3	nd
				12	99	8	97	3	
4	5000	20	140	2	59	7	97	3	nd
				4	100	10	97	3	
5	5000	10	120	2	48	6	97	3	nd
				12	99	7	97	3	
6	10000	20	120	2	25	7	97	3	nd
				12	98	9	97	3	
7	10000	10	120	2	21	6	97	3	nd
				16	99	9	97	3	
8	20000	20	120	2	5	5	96	4	nd
				18	98	8	96	4	
9	20000	20	140	2	22	5	96	4	nd
				18	96	6	96	4	
10	40000	20	120	2	-	-	96	4	nd
				18	85	8	96	4	
11	80000	20	110	2	-	-	-	-	nd
				48	99	13	96	4	
12	100000	20	110	2	-	-	-	-	
				96	99	15	96	4	nd

^a条件: [烯烃]=0.5M, L/Rh=20, 20 巴, CO/H₂[1:1], 甲苯(10ml)。

^b通过 ¹H NMR 测定的醛的转化率和醛的选择性; nd=未检测。

^c残余的或者在反应期间形成的内烯烃%。

[0186] 注意到,该反应的转化率逻辑上随着温度而提高,不影响1/b比率(条目1-4)。当配体/铑比率被降低(条目3和5)时,没有显著的效果。基质/铑比率本身在转化率和形成的内烯烃的百分比方面明显地影响该反应(条目3、6、8和10);典型地,该反应越慢(即在高基质量),该残余烯烃包含越多来源于双键移位的内烯烃。

[0187] 对于100000的基质/铑比率,在110°C实现很高的生产率,同时85%的化学选择性和96%的有利于线性醛(条目12)的区域选择性。

[0188] 其它Rh-biphenos体系允许实现高选择性(>97%)以及优良的线性醛的产率。在下面的实施例描述了通过Rh-biphenos体系催化的十一碳烯醛的加氢甲酰化测试。

[0189] 一般工序:

[0190] 该加氢甲酰化反应在30ml不锈钢高压釜中进行实施。在典型条件下,Rh(acac)(CO)₂ (0.001至0.0001毫摩尔),膦(0.002至0.02毫摩尔)和十一碳烯醛(5.0毫摩尔)在甲苯(10ml)中的溶液在惰性氩气氛下在Schlenk试管中进行混合以形成均匀溶液。在环境温度

下搅拌1小时之后,经由引流管将这种溶液引入在惰性气氛下进行预先调节的高压釜中。将该反应器密封、使用CO/H₂混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度用CO/H₂混合物加压至20巴,然后使用水浴或者油浴被加热到所希望的温度。在反应期间,取数个样品以监测该转化。在适当的反应时间之后,使高压釜返回至环境温度然后至大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。

[0191] 表3:在十一碳烯腈的加氢甲酰化期间的温度影响^[a]

条目	温度 (°C)	转化率 ^[b] (%)	内烯烃 (%) ^[c]	选择性(%) ^[d]	
				2	3
[0192]	80	52	20	99	1
	100	75	20	99	1
	120	88	22	99	1
	140	94	26	99	1

[0193] ^[a][十一碳烯腈]=5.0毫摩尔,[十一碳烯腈]/[Rh]=20000,[biphephos]/[Rh]=20,甲苯=10毫升,P=20巴CO/H₂(1:1),4h,

[0194] ^[b]通过¹H NMR和GLC分析测定的腈的转化率/选择性/内烯烃和2和3的%,

[0195] ^[c]残余的或者在反应期间形成的内烯烃%。

[0196] 前面的实施例显示Rh-biphephos体系在十一碳烯腈的加氢甲酰化中是非常活性的和选择性的(表3)。在80-120°C的温度范围中,在4h中获得优良的转化率(52-94%的20000当量),以及最高至99%的优异选择性。

[0197] 为了克服可能的引起内烯烃形成的异构化问题,通过提高反应时间实施了其它实验,这是因为在基质的全部转化之后,催化剂可以使内烯烃异构化为末端烯烃并且使后者加氢甲酰化为线性醛(表4)。

[0198] 表4,条目4的实施例:1,10-十一碳烯腈的加氢甲酰化(Rh-biphephos,其中S/Rh=20000和L/Rh=20)和催化剂的再循环:

[0199] Rh(acac)(CO)₂ (0.65mg,0.0025毫摩尔)在甲苯中的溶液,Biphephos (4mg,0.005毫摩尔)和十一碳烯腈(826mg,5.0毫摩尔)在Schlenk试管中在惰性氩气氛下进行制备以形成均匀溶液,其在环境温度下搅拌1h。该Biphephos/铑摩尔比为20:1和基质/铑摩尔比为20000:1。经由引流管将该溶液引入在惰性气氛下进行预先调节的30ml高压釜中。将反应器密封,使用CO/H₂气体混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度下使用20巴CO/H₂(1:1)进行加压,然后被加热到120°C。在4h之后,已经消耗了67%的十一碳烯腈。在24h之后,使介质返回至环境温度和至大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。该分析显示该反应是完全的,而且还残留13%比例的内烯烃,而87%的形成产物对应于支化(1%)和线性(99%)醛。如果使该反应继续,内烯烃将进行异构化和加氢甲酰化。

[0200] 因此,在48h反应之后,这时还残留仅仅5%比例的内烯烃,而95%的形成产物对应于支化(1%)和线性(99%)醛。

[0201] 一旦该反应结束,在惰性气氛下,使用Kugelrohr类型蒸馏系统(“球型炉(four à boules)”),在180°C的温度和1毫巴的压力下,实施通过蒸馏的再循环。在初次馏分中获得的加氢甲酰化产物是稳定的并且在NMR(¹H和³¹P)分析之后没有检测出微量的残余催化剂或者配体。在塔底部包含的催化剂再用第二次运行。为此,使该催化剂与10ml甲苯,新鲜

Biphephos进料(0.0005毫摩尔,5当量)和5毫摩尔的1,10-十一碳烯腈一起再引入到Schlenk试管。经由引流管将该溶液再次引入到在惰性气氛下进行预先调节的30ml高压釜中。将该反应器密封,使用CO/H₂气体混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度下使用20巴CO/H₂(1:1)进行加压,然后被加热到120℃。在48h之后,然后使介质返回至环境温度和至大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。该分析显示该反应是完全的,而且还残留2%比例的内烯烃,而98%的形成产物对应于支化(2%)和线性(98%)醛。这种再循环可以在多个周期中进行实施而不损失选择性。

[0202] 表4,条目7的实施例:1,10-十一碳烯腈的加氢甲酰化(Rh-Biphephos,其中S/Rh=50000和L/Rh=20):

[0203] Rh(acac)(CO)₂ (0.65mg,0.0025毫摩尔)在甲苯中的溶液,Biphephos (2.0mg,0.0025毫摩尔)和十一碳烯腈(826mg,5.0毫摩尔)在Schlenk试管中在惰性氩气氛下进行制备以形成均匀溶液,其在环境温度下搅拌1h。该Biphephos/铑摩尔比为10:1和基质/铑摩尔比为20000:1。经由引流管将该溶液引入在惰性气氛下进行预先调节的30ml高压釜中。将该反应器密封,使用CO/H₂气体混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度下使用20巴CO/H₂(1:1)进行加压,然后被加热到120℃。在48h之后,然后使介质返回至环境温度和至大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。该分析显示该反应是完全的,而且还残留18%比例的内烯烃,而82%的形成产物对应于支化(2%)和线性(98%)醛。如果使该反应继续,内烯烃将进行异构化和加氢甲酰化。

[0204] 表4

[0205]

条目	[S]/[Rh]	Biphephos (当量)	时间 (h)	转化率 (%) ^[b]	内烯烃 (%) ^[c]	选择性(%) ^[b]			
						n-2	iso-3	4	内部醛
1	10000	20	4	65	28	99	1	nd	-
			24	100	12	99	1	nd	-
2	10000	5	4	63	42	99	1	nd	-
			24	100	14	99	1	nd	-
3	10000	2	4	58	38	99	1	nd	-
			24	100	9	90	4	nd	6
4	20000	20	4	67	20	99	1	nd	-
			24	99	13	99	1	nd	-
			48	100	7	99	1	nd	-
			72	100	4	99	1	nd	-
5	20000	10	4	81	21	99	1	nd	-
			24	99	12	99	1	nd	-
			48	100	6	99	1	nd	-
			72	100	4	99	1	nd	-
6	20000	5	4	73	23	99	1	nd	-
			24	99	17	99	1	nd	-
			48	100	11	99	1	nd	-
			72	100	6	99	1	nd	-
7	50000	20	4	48	13	99	1	nd	-
			72	100	19	99	1	nd	-
8	50000	5	4	65	25	99	1	nd	-
			48	100	18	99	1	nd	-
9	100000	20	4	5	16	99	1	nd	-
			72	96	27	99	1	nd	-
10	100000	10	4	3	8	99	1	nd	-
			24	99	24	98	2	nd	-
			96	100	12	92	4	nd	4
11	100000	5	4	5	8	99	1	nd	-
			24	99	45	92	6	nd	2
			96	100	28	86	8	nd	6

[0206] ^[a][十一碳烯腈]=5.0毫摩尔,[十一碳烯腈]/[Rh]=20000,[Biphephos]/[Rh]=20, 甲苯=10ml,P=20巴CO/H₂(1:1),4h,

[0207] ^[b]通过¹H NMR和GLC分析测定的腈的转化率/选择性/内烯烃和2和3的%,

[0208] ^[c]残余的内烯烃或者在反应期间形成的内烯烃的%,nd=未检测。

[0209] 该Rh-Biphephos催化剂还可以通过使用Kugelrohr类型系统(“four à boules”)在180℃在1毫巴的动态真空下蒸馏溶剂和有机产物(醛,残余的内烯烃)进行再循环。如此回收的固体残余物(仍然具有少量的有机产物)因此可以随后在多个周期中进行再使用而没有明显的选择性损失,在偶而已经在两个周期之间加入新鲜配体之后以便防止在催化剂中活性物质的改变。这种工序首先使用20000的S/Rh比率和10的L/Rh比率进行实施(表5)。

因此,在4个周期获得了非常好的选择性和内烯烃的异构化/加氢甲酰化看起来是足够有效的,因为没有这些内烯烃的累积。

[0210] 表5.在4个周期期间十一碳烯腈的加氢甲酰化^[a]

[0211]

条目 ^[a]	周期	加入的 Biphephos (当量)	T (°C)	时间 (h)	转化率 (%) ^[b]	内烯烃 (%) ^[c]	选择性 (%) ^[d]		
							n-2	iso-3	内部醛
1	I	-	120	24	95	11	99	1	0
			130	48	100	5	99	1	0
2 ^[e]	II	5	120	24	40	12	99	1	0
			130	48	100	2	98	2	0
3 ^[e]	III	5	120	24	35	20	98	2	0
			130	48	100	6	98	2	0
4 ^[e]	IV	-	120	24	26	11	99	1	0
			130	48	90	9	97	3	0

[0212] ^[a][十一碳烯腈]=10毫摩尔,[十一碳烯腈]/[Rh]=20000,[Biphephos]/[Rh]=10,甲苯=5ml,P=20巴CO/H₂(1:1),

[0213] ^[b]通过¹H NMR和GLC分析测定的腈的转化率/选择性/内烯烃和2和3的%,

[0214] ^[c]残余的内烯烃或者在反应期间形成的内烯烃%,nd=未检测,

[0215] ^[d]在惰性气氛下再循环该催化剂,加入5当量的Biphephos,甲苯=5ml,P=20巴CO/H₂(1:1),

[0216] ^[e]在惰性气氛下再循环该催化剂,并且在不加入配体时再进行使用,甲苯=5毫升,P=20巴CO/H₂(1:1)。

[0217] 这些结果证明根据本发明方法,通过蒸馏途径来再循环这种催化剂是容易的。通过使S/Rh比率提高至100000同时使用更高的L/Rh比率(最初20)实施其它测试。表6显示这种工序运行而没有大的活性降低;生产率是非常好的,因为在两个周期(第一+再循环)中它达到接近于200000,而仅仅使用25当量的Biphephos。

[0218] 表6,条目1和2的实施例:1,10-十一碳烯腈的加氢甲酰化(Rh-Biphephos,其中S/Rh=100000和L/Rh=20);和催化剂的再循环:

[0219] Rh(acac)(CO)₂在甲苯中的溶液(0.026mg,0.0001毫摩尔),Biphephos (1.6mg,0.002毫摩尔)和十一碳烯腈(1.65g,10.0毫摩尔)在Schlenk试管中在惰性氩气氛下进行制备以形成均匀溶液,其在环境温度下搅拌1h。该Biphephos/铑摩尔比为20:1和基质/铑摩尔比为100000:1。经由引流管将该溶液引入在惰性气氛下进行预先调节的30ml高压釜中。将该反应器密封,使用CO/H₂气体混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度下使用20巴CO/H₂(1:1)进行加压,然后被加热到120°C。在48h之后,已经消耗了85%的十一碳烯腈。温度然后被调节至130°C,在附加的48h的反应时间后,使该介质返回至环境温度和至大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。该分析显示该反应是完全的,而且还残留9%比例的内烯烃,而91%的形成产物对应于支化(2%)和线性(98%)醛。

[0220] 一旦该反应结束,在惰性气氛下,使用Kugelrohr蒸馏系统,在180°C的温度和1毫巴的动态真空下,实施通过蒸馏的再循环。在初馏分中获得的加氢甲酰化产物是稳定的并

且在NMR(^1H 和 ^{31}P)分析之后没有检测出微量的残余催化剂或者配体。在塔底部包含的催化剂再用于第二次运行。为此,使该催化剂到与10ml甲苯,新鲜的Biphephos进料(0.5毫摩尔,5当量)和10毫摩尔的1,10-十一碳烯腈一起再引入到Schlenk试管中。经由引流管将该溶液再次引入到在惰性气氛下进行预先调节的30ml高压釜中。将该反应器密封,使用 CO/H_2 气体混合物(1:1)吹扫多次,然后在环境温度下使用20巴 CO/H_2 (1:1)进行加压,然后被加热到120℃。在48h之后,消耗了72%的十一碳烯腈。然后将温度调节至130℃,在另外的48h的反应时间后,使该介质返回至环境温度和大气压。收集该混合物并通过NMR进行分析。分析显示该反应是完全的,而且还残留11%比例的内烯烃,而89%的形成产物对应于支化(2%)和线性(98%)醛。

[0221] 表6. 在2个周期中在高S/Rh比率时的十一碳烯腈的加氢甲酰化^[a]

[0222]

条目 ^[a]	周期	加入的 Biphephos (当量)	T(℃)	时间 (h)	转化率(%) ^[b]	内烯烃% ^[c]	选择性(%) ^[d]		
							n-2	iso-3	ss-pdt
1	周期 I	-	120	48	85	23	99	1	-
			130	96	100	9	98	2	-
2 ^[d]	周期 II	5	120	48	72	24	99	1	-
			130	96	100	11	98	2	-

[0223] ^[a][十一碳烯腈]=10毫摩尔,[十一碳烯腈]/[Rh]=100000,[Biphephos]/[Rh]=20,甲苯=10ml,P=20巴 CO/H_2 (1:1),

[0224] ^[b]通过 ^1H NMR和GLC分析测定的腈的转化率/选择性/内烯烃的%,

[0225] ^[c]残余的内烯烃或者在反应期间形成的内烯烃%,

[0226] ^[d]在惰性气氛下再循环该催化剂,加入5当量的Biphephos,甲苯=10ml,P=20巴 CO/H_2 (1:1)。

[0227] 使用10-十一烯酸甲基酯的对比实施例

[0228] 实施其它测试以比较Rh-Biphephos体系对十一碳烯腈和10-十一烯酸甲基酯的性能水平(表7)。使用已预先蒸馏的十一烯酸甲基酯实施所述测试。根据结果(特别地通过比较表7的条目4与表6的条目1),看起来Rh-Biphephos体系面对于10-十一烯酸甲基酯是比使用脂肪腈更低选择性的和更低活性的。

[0229] 表7,条目4的实施例:10-十一烯酸甲基酯的加氢甲酰化(Rh-Biphephos,其中S/Rh=100000和L/Rh=20):

[0230] 通过用10-十一烯酸甲基酯替换1,10-十一碳烯腈,在与如上面在表6的实施例中所述的条件相同的条件下实施这种测试。在这种情况下不再循环催化剂。在48h之后,已经消耗了68%10-十一烯酸甲基酯。收集样品并且通过NMR进行分析。该分析显示还残留45%比例的内烯烃,而23%的形成产物对应于支化(15%)和线性(85%)醛。

[0231] 表7. 10-十一烯酸甲基酯的加氢甲酰化^[a]

[0232]

条目	S/Rh	L/Rh	T (°C)	时间 (h)	转化率 (%) ^[b]	内烯烃% ^[c]	选择性(%) ^[b]		
							n-2	iso-3	ss-pdt
1	2000	10	100	24	100	10	96	4	-
2	5000	10	120	24	100	15	95	3	2
3	20000	10	120	48	93	12	90	5	5
4	100000	20	120	48	68	45	85	12	3

[0233] ^[a]蒸馏的10-十一碳烯甲基腈=5.0毫摩尔,甲苯=10ml,P=20巴CO/H₂(1:1),

[0234] ^[b]通过¹H NMR和GLC分析测定的10-十一烯酸甲基酯的转化率/选择性/内烯烃的%,

[0235] ^[c]残余的或者在反应期间形成的内烯烃%。

[0236] 最终,与已有的方法相比较根据本发明的方法具有许多优点。它是实施简单的。它不要求任何特定的设备并且可以在已有的工业用仪器中进行实施,这允许启动市场化,甚至在生产能力方面具有小的吨数。它不再需要昂贵的原材料或者昂贵的催化剂。根据本发明的方法是通用的,因为它允许使用大范围的原材料;特别地它不束缚于一种油。

[0237] 与现有技术方法(当原材料是例如脂肪酯和丙烯腈,或者脂肪腈和丙烯酸甲酯时,其必然使用复分解步骤并且产生氨基酯)相反,根据本发明方法获得氨基酸。此外,根据本发明方法获得的氨基酸的非可再生来源碳的数目是零,或者在加氢甲酰化期间使用的合成气(CO)不是由生物质制成时,其被限制在1。