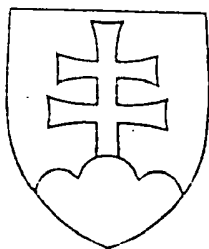


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 1029-93

(13) A3

(22) 24.09.93

(32) 25.03.91

(31) 9100521

(33) NL

(40) 02.03.94

5(51) C 07 C 45/53,
C 07 C 27/132,
C 07 C 45/33

(71) DSM N.V., Heerlen, NL;

(72) HOOGENDOORN Peter, AC Sittard, NL; JANSSEN Ludovicus Hubertus Wilhelmus, GA Geleen, NL; KRAGTEN Ubaldus Franciscus, Ek Beek, NL; BAUR Henricus Anna Christian, BE Herten, NL;

(54) Spôsob prípravy alkanolu a/alebo alkanónu

(57) Spôsob prípravy alkanónu a/alebo alkanolu spočíva v oxidácii alkánu obsahujúceho 3 až 30 atómov uhlíka kyslíkom za vzniku alkylhydroperoxidu. Potom nasleduje rozklad takto získaného alkylhydroperoxidu v prítomnosti kovovej zlúčeniny uloženej na nosičovom materiáli obsahujúcom alifatické alebo aromaické aminové skupiny alebo sulfidové skupiny. Tento postup je možno výhodne aplikovať na cykloalkány.

Spôsob prípravy alkanónu a/alebo alkanolu

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy alkanónu a/alebo alkanolu oxidáciou alkánu obsahujúceho 3 až 30 atómov uhlíka za použitia kyslíka, pričom vzniká alkylhydroperoxid, a potom nasleduje rozklad takto získaného alkylhydroperoxidu v prítomnosti kovovej zlúčeniny uloženej na nosičovom materiáli.

Konkrétne je možno uviesť, že sa vynález týka spôsobu prípravy alkánovej zmesi obsahujúcej alkanón a/alebo alkanol v prostredí rozpúšťadla rozkladom alkylhydroperoxidu, ktorý je obsiahnutý v zmesi obsahujúcej alkylhydroperoxid a rozpúšťadlo, v prítomnosti kovovej zlúčeniny uloženej na nosičovom materiáli.

Doterajší stav techniky

Podobný typ uvedeného postupu je popísaný v európskom patente EP-A-367326. Podľa tohto patentu EP-A-367326 je možno cyklohexánhydroperoxid, ktorý sa získa oxidáciou vzduchom, previesť vo vysokom výťažku na zodpovedajúci ketón (alebo ketón K) a alkohol (alebo alkanol A). V publikáciách podľa doterajšieho stavu techniky je oxidácii alkánov venovaná veľká pozornosť, pričom v tomto smere je možno napríklad uviesť oxidáciu cykloalkánov, hlavne cyklohexánu, pri ktorých vzniká zodpovedajúci alkanol a/alebo alkanón. Pri vykonávaní tohto postupu je treba rozlišovať dva prevádzkové stupne. Predovšetkým tu dochádza ku konverzii alkánu na zmes v podstate obsahujúcu zodpovedajúci alkylhydroperoxid, pritom potom nasleduje konverzia (alebo rozklad) takto získaného alkylhydroperoxidu na zmes K/A. Okrem priamej konverzie uvedeného alkylhydroperoxidu tento alkylhydroperoxid v druhom stupni veľmi často tiež vstupuje do reakcie s podstatným množstvom zostávajúceho alkánu, čo sa zasa prejaví v tvorbe ketónu a alkanolu (K a A). V niektorých prípadoch táto forma zapojenia alkánu do procesu má zásadný význam pre celkovú úroveň konverzie alkánu a s tým súvisiaci

výtazok zmesi K/A.

Hlavný rozdiel medzi oxidačným stupňom a stupňom, v ktorom sa vykonáva rozklad spočíva v tom, že tento stupeň, v ktorom sa vykonáva rozklad, prebieha pri nižšej teplote. Tento teplotný rozdiel je prínajmenšom 20 °C, vo výhodnom vyhotovení je prínajmenšom 40 °C. Dôvod, prečo existuje tento teplotný rozdiel, spočíva v tom, že pri vykonávaní oxidácie, ktorá prebieha v podstate bez použitia katalyzátora, je treba na udržanie prijateľnej reakčnej rýchlosti udržiavať relatívne vysokú teplotu, pričom za týchto podmienok sa tvorí relatívne malé množstvo vedľajších produktov. Stupeň, v ktorom sa vykonáva rozklad a v ktorom sa používa značné množstvo katalyzátora, by v prípade, že by bol vykonávaný pri príliš vysokých teplotách, mohol viesť k tvorbe neúmerne veľkého množstva nežiadúcich vedľajších produktov.

Čo sa týka doterajšieho stavu techniky, bolo k vykonávaniu reakcií vyššie uvedeného typu navrhnutých mnoho katalytických systémov. Napríklad je možné v tomto smere uviesť patent Veľkej Británie č. GB-A-1212824, v ktorom sa popisuje homogénna katalytická redukcia alkylhydroperoxidov.

Homogénna katalýza sa používa na rozklad alkylhydroperoxidov v priemyselnom meradle i napriek tomu, že pri tomto postupe dochádza k vzniku dosť veľkého množstva odpadového katalyzátora, ktorý je treba odvádzať z procesu. Na odstránenie tohto problému, týkajúceho sa tvorby odpadového podielu katalyzátora, bolo v patente Spojených štátov amerických č. US-A-2851496 navrhnuté absorbovanie použitého katalyzátora na nosičovom materiáli. Pri použití tohto riešenia bolo ale zistené, že sa aktivita tohto katalyzátora v priebehu časového intervalu jeho používania zhoršuje. Na rozdiel od tohto riešenia sa v európskom patente EP-A-367326 navrhuje katalytický systém, ktorý je aktívny počas dlhého časového intervalu. V tomto európskom patente EP-A-367326 sa popisuje komplexná zlúčenina kobaltu a porfyrínu, pričom tento porfyrínový komplex je spojený s nosičovým materiálom kovalentnou

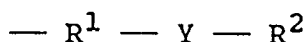
väzbou.

Podstata vynálezu

Podľa uvedeného vynálezu bol vyvinutý spôsob rozkladu alkylhydroperoxidov s použitím katalyzátora, ktorý si uchováva svoju aktivitu počas dlhého časového intervalu.

Vynález sa týka spôsobu prípravy zmesi obsahujúcej alkanón a/alebo alkohol v prostredí rozpúšťadla rozkladom alkylhydroperoxidu, ktorý je obsiahnutý v zmesi obsahujúcej alkylhydroperoxid a rozpúšťadlo, v prítomnosti kovovej zlúčeniny uloženej na nosičovom materiáli, pričom podstata tohto postupu spočíva v tom, že tento nosičový materiál obsahuje alifatické alebo aromatické amínové skupiny alebo sulfidové skupiny.

Okrem toho sa vynález týka spôsobu prípravy alkanónu a/alebo alkanolu oxidáciou alkánu obsahujúceho 3 až 30 atómov uhlíka pri použití kyslíka, pri ktorej vzniká alkylhydroperoxid a tento alkylhydroperoxid sa potom rozkladá v prítomnosti kovovej zlúčeniny uloženej na nosičovom materiáli, pričom podstata tohto postupu spočíva v tom, že tento nosičový materiál obsahuje alifatické alebo aromatické amínové skupiny alebo sulfidové skupiny všeobecného vzorca:

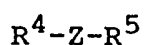


v ktorom znamená:

R^1 znamená alkylovú skupinu, arylovú skupinu alebo alkarylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka,

Y je síra alebo skupina NR^3 ,

R^2 a R^3 predstavujú vodík, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka alebo

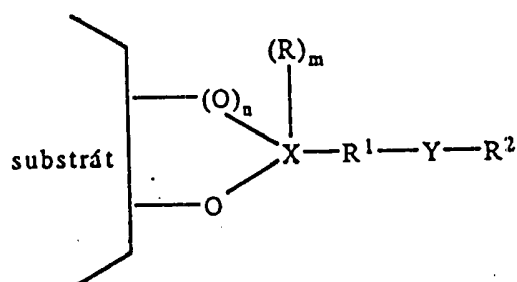


v ktorom znamená:

R^4 alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 atómov uhlíka,

Z znamená skupinu NR^6 alebo síru,
 R^5 a R^6 predstavujú vodík alebo alkylovú skupinu obsahujúcu
 1 až 6 atómov uhlíka, pričom
 R^1 môže obsahovať éterové skupiny, a
 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 môžu nezávisle dodatočne obsahovať jednu
 alebo dve éterové, alkoholové alebo karboxylové skupiny.

Uvedený nosičový materiál obsahuje vo výhodnom vyhotovení
 skupiny štruktúrneho vzorca:



v ktorom znamená:

substrát oxid kremičitý, oxid hlinitý alebo titaničitan,
 $\underline{n}$ je 0, 1 alebo 2,

$\underline{m}$ je 0, 1 alebo 2, pričom

$\underline{n} + \underline{m} = 2$,

X predstavuje kremík, titán alebo zirkónium a

R znamená vodík alebo alkylovú skupinu alebo alkoxy skupinu
 obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka.

v ktorom R^1 , Y a R^2 majú rovnaký význam ako bolo uvedené hore.

Vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu má substrát
 na svojom povrchu skupiny reagujúce s organokremičitou
 zlúčeninou, s organotitánovou zlúčeninou alebo s inou
 organokovovou zlúčeninou. Hlavne vhodné sú v tomto smere
 hydroxylové skupiny. Prostredníctvom napríklad zlúčeniny kremíka
 je potom napríklad amínoalkylová zlúčenina viazaná na substrát
 pomocou kovalentnej väzby. Týmto použitým substrátom môže byť

napríklad oxid kremičitý, zeolit, zmesi oxidu hlinitého a oxidu kremičitého (silika a alumina) alebo oxid titaničitý.

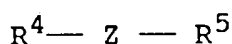
Čo sa týka uvedeného substrátu, potom je veľmi výhodné, ak X predstavuje napríklad kremík, titán alebo zirkónium, pričom najvýhodnejšie je použiť kremík.

Substituentom R je v tomto substráte vo výhodnom vyhotovení metoxyskupina, etoxyskupina, metylová skupina, etylová skupina, izopropoxyskupina, n-propoxyskupina, propylová skupina alebo butoxyskupina.

Substituentom R^1 je napríklad alkylový zvyšok, ako je napríklad etylová skupina, propylová skupina, izopropylová skupina, n-butylová skupina, 1-metylpropylová skupina alebo 2-metylpropylová skupina, pentylová skupina, cyklopentylová skupina, n-hexylová skupina, 2-metyl-pentylová skupina, cyklohexylová skupina, oktylová skupina, benzylová skupina, fenylová skupina alebo 2,2-difenylpropylová skupina. Vo výhodnom vyhotovení sa používa alkylová skupina obsahujúca 2 až 6 atómov uhlíka, hlavne etylová skupina alebo propylová skupina, lebo tieto látky sú bežne na trhu dostupné. Tento substituent R^1 môže ďalej obsahovať inertné heteroskupiny, ako sú napríklad éterové kyslíkové atómy.

V uvedenom substráte je ďalej veľmi vhodné, ak Y predstavuje síru alebo dusík. Vo výhodnom vyhotovení predstavuje Y dusík. Uvedenými sulfidovými alebo amínovými skupinami môžu byť primárne, sekundárne alebo v prípade amínu tiež terciárne skupiny, pokiaľ sú k dispozícii valenčné väzby pre vytvorenie vhodnej koordinačnej skupiny s kovom vybraným z I.B, IV.B, V.B, VI.B, VII.B a VIII. skupiny periodického systému. V prípade sekundárnej sulfidovej skupiny alebo amínovej skupiny alebo terciárnej amínovej skupiny sú substituenty R^2 a R^3 na sebe nezávislé, pričom týmito skupinami môžu byť napríklad metylová skupina, etylová skupina, propylová skupina, i-propylová skupina, butylová skupina, 2-metylpropylová skupina, t-butylová skupina,

hexylová skupina, oktylová skupina, alebo napríklad 2-amínoetylová skupina, 2-sulfidoetylová skupina alebo 3-amínopropylová skupina. Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu R^2 predstavuje (čo tiež platí pre substituent R^3) vodík, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 6 atómov uhlíka alebo skupinu



v ktorej:

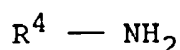
R^4 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 atómov uhlíka

a

Z predstavuje skupinu NR^6 alebo síru, a

R^5 a R^6 nezávisle na sebe predstavujú vodík alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 atómov uhlíka.

Substituentom R^2 je hlavne vodík alebo skupina



v ktorej R^4 predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 3 atómy uhlíka.

Uvedeným nosičovým materiálom, ktorý obsahuje amínovú skupinu alebo sulfidovú skupinu môže byť tiež slabá bázičná iónovymenná látka ako je napríklad polystyrén (zosieťovaný s divinylbenzénom), ktorý obsahuje skupiny $-NR_2$ (kde R znamená vodík, metylovú skupinu alebo etylovú skupinu) alebo živica obsahujúca S-R skupinu.

Uvedeným kovovým komplexom alebo kovovou soľou je vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu komplexná zlúčenina alebo soľ kovu vybraného zo štvrtej periódy I.B, IV.B, V.B, VI.B, VII.B alebo VIII. skupiny periodického systému prvkov. Ako príklad veľmi vhodných kovov pre vyššie uvedené účely je možno uviesť kobalt, chróm, vanád, molybdén, ruténium, mangán, titán a železo, hlavne sú výhodné kobalt, chróm, vanád, molybdén a železo. Z vyššie uvedeného vyplýva, že vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu obsahuje použitá kovová zlúčenina

komplex alebo soľ kovu z vyššie uvedenej skupiny. Je samozrejmé, že je tiež možno pre dané účely použiť zmesi kovov. Čo sa týka odkazu na periodický systém, potom sa mieni prvá stránka Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition (1989-1990), citácia použitá podľa "CAS version".

Tento katalyzátor je ako taký známy, pričom bol použitý napríklad pre oxidáciu cyklohexánu, ako je uvedené v J. Org. Chem., Vol. 56 (1991), str. 1981-1983. Avšak táto oxidačná reakcia je celkom odlišná od reakcie, pri ktorej prebieha rozklad alkylhydroperoxidu. Okrem toho je treba poznamenať, že použitie katalyzátora podľa uvedeného vynálezu sa javí ako veľmi výhodné z toho hľadiska, že je tento katalyzátor celkom neočakávateľne oveľa viac stabilný, ako heterogénne katalyzátory podľa doterajšieho stavu techniky.

Vyššie uvedený katalyzátor je možno pripraviť impregnovaním nosičového materiálu, ktorý obsahuje alifatické alebo aromatické amínové alebo sulfidové skupiny, zlúčeninu kovu, pričom u tejto kovovej zlúčeniny má prinajmenšom časť ligandov slabšiu väzbu s kovom ako amínové alebo sulfidové skupiny. Kovový ión týmto spôsobom vytvára komplexné väzby s amínovými a/alebo sulfidovými skupinami prítomnými v nosičovom materiáli, čím celkom neočakávateľne vzniká stabilný katalyzátor. Táto stabilita uvedeného katalyzátora je celkom neočakávateľná z toho dôvodu, že napríklad v prípade komplexu na báze porfyrínu a kobaltu na nosičovom materiáli bolo zistené, že nie je v prípade dlhších časových intervalov stabilná. Uvedenou kovovou zlúčeninou je vo výhodnom vyhotovení kovová soľ alebo kovový komplex rozpustný napríklad v alkohole alebo vo vode, takže uvedený nosičový materiál je možno ľahko impregnováť.

Uvedeným nosičovým materiálom obsahujúcim alifatické alebo aromatické amínové skupiny alebo sulfidové skupiny je bežne obchodne dostupný materiál alebo je možné tento materiál ľahko synteticky pripraviť dispergovaním substrátu, ako je napríklad oxid kremičitý alebo kombinácia oxid hlinitý - zeolit,

v organickej kvapaline, ako je napríklad metanol, etanol, tetrahydrofuran (THF), dioxan, dimetylsulfoxid (DMSO), toluén, cyklohexanol alebo acetón. K tejto disperzii sa potom pridá organofunkčný silán alebo titaničitan. Uvedeným použitým silánom môže byť napríklad 3-amínopropyltrimetoxysilán, N-metyl-3-amínopropyltrimetoxysilán, 3-amínopropyl-tris(2-metoxypropyltrimetoxysilán), N-amínoetyl-3-amínopropyltrimetoxysilán, N-amínoetyl-3-amínopropylmetyldimetoxysilán, 3-merkaptopropyltrimetoxysilán, 3-merkaptopropyltriethoxysilán, 3-merkaptopropylmetyldimetoxysilán a p-amínofenyltriethoxysilán. Uvedeným použitým titaničitanom môže byť napríklad neoalkoxytri(m-amínofenyl)titaničitan.

Táto organokremičitá alebo titaničitá zlúčenina zvyčajne reaguje so substrátom v intervale v rozmedzí od 10 do 300 minút a pri teplote pohybujúcej sa v rozmedzí od 0 °C do 150 °C. Každý pracovník pracujúci v danom odbore môže veľmi ľahko určiť optimálne podmienky pre každý jednotlivý konkrétny prípad. Získaný produkt je možno odfiltrovať, premyť a v prípade potreby tiež usušiť. Tento produkt je možno tiež bez ďalšieho prečisťovania ďalej použiť pre ďalšie spracovanie.

K takto získanému nosičovému materiálu obsahujúcemu alifatické alebo aromatické amínové skupiny alebo sulfidové skupiny sa potom pridá kovová zlúčenina. Z tohto dôvodu sa vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu nosičový materiál disperguje v činidle, v ktorom je uvedená kovová zlúčenina rozpustná. Takto vytvorená zmes sa vo výhodnom vyhotovení premieša. Tiež je veľmi dobre uskutočniteľné vykonať tento postup v pevnom lôžku. Komplexácia kovu na nosičový materiál obsahujúci amínové alebo sulfidové skupiny zvyčajne prebieha počas doby 10 až 300 minút a vykonáva sa pri teplote v rozmedzí od 0 °C do 100 °C, vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu pri teplote v rozmedzí od 20 °C do 50 °C. Teplota a tlak nepredstavujú pri vykonávaní tohto postupu kritické veličiny, takže z praktických dôvodov je možno tieto hodnoty zvoliť bez akéhokoľvek obmedzovania.

Zmes obsahujúca alkylhydroperoxid v rozpúšťadle sa vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu získa oxidáciou alkánu obsahujúceho 3 až 30 atómov uhlíka za použitia kyslíka ako oxidačného činidla.

Pri vykonávaní postupu podľa uvedeného vynálezu sa oxidácia alkánu vykonáva v kvapalnej fáze bežným spôsobom známym z doterajšieho stavu techniky, napríklad vzduchom, čistým kyslíkom alebo zmesou kyslíka a inertného plynu pri teplote v rozmedzí od 120 °C do 200 °C, hlavne pri teplote v rozmedzí od 140 °C do 180 °C počas doby napríklad 0,1 hodiny až 24 hodín, vo výhodnom vyhotovení počas doby v rozmedzí od 0,5 hodiny do 24 hodín. Pri vykonávaní ^{tohto} postupu sa napríklad 1 až 50 % alkánu prevedie na požadovaný produkt, pričom toto množstvo môže byť tiež v rozsahu od 1 do 25 %. Tlak pri vykonávaní tohto oxidačného procesu nepredstavuje kritickú veličinu, pričom vo väčšine prípadov sa táto hodnota tlaku pohybuje v rozmedzí od 0,4 do 5 MPa.

Oxidácia alkánu sa vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu vykonáva v neprítomnosti látok, ktoré ^{pr}emotujú rozklad vznikajúceho alkylhydroperoxidu, ako sú napríklad zlúčeniny prechodných kovov, čo je tiež dôvod, prečo sa pri vykonávaní tejto reakcie dáva prednosť použitiu reaktora s vnútornými stenami zhotovenými z inertného materiálu ako sú napríklad vnútorné steny zhotovené z pasivovanej ocele, hliníka, skla, smaltu a podobných iných materiálov. Ak je treba v tejto fáze použiť oxidačný katalyzátor, potom množstvo prechodného kovu musí byť vo výhodnom vyhotovení veľmi malé, napríklad v rozmedzí od 1 do 10 dielov hmotnostných na milión dielov. Ako oxidačný katalyzátor je možno použiť napríklad zlúčeniny kobaltu, chrómu, mangánu, železa, niklu, medi alebo zmesí týchto látok. Tiež sú pre tieto účely vhodné nanesené organokovové komplexy popisované v predchádzajúcom texte.

Predtým, ako sa vykoná rozklad hydroperoxidu v oxidačnej

zmesi, je možné v prípade potreby túto oxidačnú zmes spracovať, napríklad vodou alebo vodným roztokom hydroxidu alkalického kovu alebo uhličitanu alkalického kovu, čo sa vykonáva za účelom odstránenia a/alebo neutralizovania kyselín, ktoré vzniknú pri tejto oxidácii, napríklad na hodnotu pH vodnej fázy v rozmedzí od 8 do 13.

Zmes obsahujúcu alkyldihydroperoxid je možné prípadne skoncentrovať odparením určitého podielu alebo všetkého podielu alkánu, pričom tento alkán je možné prípadne nahradiť iným rozpúšťadlom, ako je napríklad alkohol. Avšak vo výhodnom vyhotovení postupu podľa vynálezu zostáva tento alkyldihydroperoxid rozpustený v zodpovedajúcom alkáne, z ktorého vzniká. Táto reakčná zmes môže ďalej obsahovať určitý podiel alkanolu a alkanónu.

Rozklad uvedeného alkyldihydroperoxidu obsiahnutého v oxidačnej zmesi sa podľa uvedeného vynálezu vykonáva za pomoci kovových komplexov nanesených na substráte. Tento katalyzátor pre rozklad je možné použiť niekoľkými rôznymi spôsobmi. K vykonaniu požadovanej konverzie alkyldihydroperoxidu je možné tento katalyzátor použiť v stave, v akom je uložený na nosičovom materiáli, v suspenzných reaktoroch alebo napríklad vo forme náplňových lôžok. Reakčné teplo uvoľnené v priebehu vykonávania tohto rozkladu je treba zodpovedajúcim spôsobom odvieť a zaistiť zodpovedajúcim spôsobom kontrolu prevádzkovej teploty pri tomto procese. Toto je možné účinným spôsobom zaistiť pri vykonávaní postupu v suspenzných reaktoroch. V priebehu vykonávania tohto rozkladu je možné potom požadovanú teplotu udržiavať napríklad refluxným ochladzovaním, pri ktorom sa odvádza prínajmenšom časť tepla. V ^Mtoto prípade nie je ^{20-25°C}treba žiadna recirkulácia odparených produktov, čo má mierny priaznivý vplyv na výťažok požadovaného produktu. V tomto prípade zodpovedá množstvo použitého uloženého komplexu obsahu kovu napríklad v rozmedzí od 5 do 250 ppm vzťahujúc ⁵⁰na množstvo oxidačnej zmesi. Vo výhodnom vyhotovení je množstvo tohto kovu vzťahujúc ^fna oxidačnú zmes väčšie ako 10 ppm. Výhodne sa používa množstvo kovu menšie ako 150 ppm.

Tento postup je možné tiež vykonávať vo výhodnom vyhotovení v reaktore s pevným lôžkom, lebo v tomto vyhotovení je možné dosiahnuť relatívne vysoké koncentrácie katalyzátora. Tento variant je zrejme výhodný v prípade použitia hydroperoxidových zmesí, ktoré majú relatívne nízku koncentráciu.

V priebehu vykonávania rozkladu sa teplota zvyčajne pohybuje v rozmedzí od 25 do 200 °C, vo výhodnom vyhotovení v rozmedzí od 50 do 120 °C. Táto teplota je vo výhodnom vyhotovení prínajmenšom o 20 °C nižšia ako teplota použitá v oxidačnom stupni, zrejme výhodne je táto teplota prínajmenšom o 40 °C nižšia ako je teplota v oxidačnom stupni. Pri vykonávaní uvedeného rozkladu je zvolená hodnota tlaku zvyčajne mierne nižšia ako pri oxidácii. Vo výhodnom vyhotovení sa tento rozklad vykonáva v prítomnosti kyslíka. Prítomnosť kyslíka zlepšuje výťažok zmesi K/A (ketón/alkanol).

Podľa koncentrácie prechodného kovu na nosičovom materiáli, koncentrácie hydroperoxidu a zvolenej teploty sa rozklad zvyčajne vykonáva počas doby v rozmedzí 5 minút až 300 minút. Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu sa doba zdržania reakčnej zmesi v reaktore k vykonávaniu rozkladu udržiava v rozsahu medzi 15 až 120 minútami, avšak je treba poznamenať, že táto hodnota nie je dôležitá. Pomocou bežných analytických prostriedkov môže každý odborník pracujúci v danom odbore určiť, či nejaký podiel hydroperoxidu zostáva v spracovanej zmesi.

Po vykonaní rozkladu uvedeného hydroperoxidu obsahuje reakčná zmes alkanón a/alebo alkanol v použitom rozpúšťadle. Týmto rozpúšťadlom je zvyčajne zodpovedajúci alkán. Okrem toho je treba poznamenať, že je v reakčnej zmesi prítomný tiež určitý podiel vedľajších produktov. Takto získanú reakčnú zmes je možno ďalej spracovávať tak, že sa organická fáza po premytí vodou v prípade potreby podrobí destilácii, pričom sa oddelí alkán, ktorý sa potom vracia späť do procesu. V ďalšej fáze je možno potom vykonať oddestilovanie požadovaných produktov, to znamená

alkanolu a alkanónu. Vo zvyčajnom vyhotovení sa alkanol a alkanón získavajú oddelene.

Uvedeným použitým alkánom obsahujúcim 3 až 30 atómov uhlíka môže byť pri vykonávaní postupu podľa vynálezu napríklad propán, 2-metylpropán, cykloheptán, cyklohexán, metylbenzén, etylbenzén, 2-propylbenzén, fenylcyklohexán, cyklohexén, difenylmetán, fenylcyklododekán, 4-terc.-butyl-1-cykloheptylbenzén, 2-izopropyl-naftalén, fluorén, 1,8-dimetylfluorén a 1,2-dicyklohexylmetán. Tento alkán môže obsahovať aromatické skupiny a etylenicky nenasýtené skupiny. Týmto alkánom môže byť tiež rozvetvený alkán, alkán s priamym reťazcom a/alebo cyklický alkán.

Postup podľa uvedeného vynálezu je zrejme vhodný na oxidáciu cykloalkánov obsahujúcich 4 až 18 atómov uhlíka, konkrétne na oxidáciu cyklohexánu, cyklooktánu a cyklododekánu, pričom takto získané reakčné produkty oxidácie cyklohexánu sú zrejme vhodné na použitie pri príprave buď kaprolaktámu (pre nylon-6) alebo adipovej kyseliny (pre nylon-6,6). V prípade takto získaného cyklohexanolu a cyklohexanónu, ktoré boli získané po destilácii uvedenej zmesi alkánu obsahujúcej cyklohexanol a cyklohexanón, bolo zistené, že i bez ďalšieho spracovávanía sú tieto látky dostatočne čisté na použitie pre ďalšiu konverziu na kaprolaktám.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Postup podľa uvedeného vynálezu bude v ďalšom bližšie vysvetlený s pomocou konkrétnych príkladov vyhotovenia, pričom tieto príklady majú len ilustratívny charakter a nijako neobmedzujú rozsah tohto vynálezu. V príkladoch 1-11 sú ilustrované syntetické postupy prípravy katalyzátorov podľa vynálezu, pričom v príkladoch 12-27 sú ilustrované vsádzkové postupy a v príkladoch 28-29 sú ilustrované kontinuálne postupy podľa vynálezu. Pre porovnanie sú tiež zaradené porovnávacie príklady.

Príklad 1

Podľa tohto príkladu bolo k 100 gramom oxidu kremičitého (silika, produkt Grace SG524, povrchová plocha stanovená metódou BET = $540 \text{ m}^2/\text{gram}$, veľkosť častíc v rozmedzí od 1 do 3 milimetrov) pri teplote miestnosti pridaných 500 mililitrov metanolu. Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 15 minút. V ďalšej fáze tohto postupu bolo pridaných 250 gramov 3-aminopropyltrimetoxysilánu. Táto suspenzia bola potom premiešavaná pri teplote miestnosti počas doby 1 hodiny. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 200 mililitrami toluénu. Toto premývanie bolo potom ešte dvakrát opakované. Vzniknutý produkt bol potom usušený. Obsah uhlíka v takto pripravenom modifikovanom oxide kremičitom (typ A) bol 63 gramov/kilogram.

Pri vykonávaní modifikácie oxidu kremičitého s inou povrchovou plochou stanovenou metódou BET bol podiel aminosilánu upravený priamo úmerne podľa povrchovej plochy tohto oxidu kremičitého (napríklad v prípade oxidu kremičitého s povrchovou plochou stanovenou metódou BET $390 \text{ m}^2/\text{gram}$ bolo použitých 180 gramov silánu). Reakčný čas a teplota zostala rovnaká ako v predchádzajúcom vyhotovení. V prípade použitia iných rozpúšťadiel, ako je napríklad etanol a toluén, bolo zistené, že tieto rozpúšťadlá nemajú podstatný vplyv na konečný výsledok. Pri použití oxidu kremičitého s iným rozdelením veľkosti častíc bolo zistené, že výsledky sú prakticky rovnaké. Pri modifikovaní je samozrejme možno použiť i iné silány, ako to bude ilustrované v nasledujúcich príkladoch.

Príklad 2

Podľa tohto príkladu bolo k 100 gramom oxidu kremičitého (silika, produkt Grace 1000MP, povrchová plocha stanovená metódou BET = $50 \text{ m}^2/\text{gram}$, veľkosť častíc v rozmedzí od 1 do 3 milimetrov) pri teplote miestnosti pridaných 500 mililitrov metanolu. Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 15 minút.

V ďalšej fáze tohto postupu bolo pridaných 25 gramov N-2-aminoetyl-3-aminopropyl-trimetoxysilánu. Táto suspenzia bola potom premiešavaná pri teplote miestnosti počas doby 1 hodiny. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 200 mililitrov toluénu. Toto premývanie bolo potom ešte dvakrát opakované. Vzniknutý produkt bol potom usušený. Obsah uhlíka v takto pripravenom modifikovanom oxide kremičitom (typ B) bol 8 gramov/kilogram.

Príklad 3

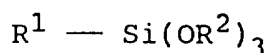
Podľa tohto príkladu bolo k 50 gramom oxidu kremičitého (silika, produkt Grace SG254, povrchová plocha stanovená metódou BET = $540 \text{ m}^2/\text{gram}$, veľkosť častíc v rozmedzí od 0,8 do 1,4 milimetrov) pri teplote miestnosti pridaných 250 mililitrov metanolu. Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 15 minút. V ďalšej fáze tohto postupu bolo pridaných 25 gramov 3-merkaptopropyltrimetoxysilánu. Táto suspenzia bola potom premiešavaná pri teplote miestnosti počas doby 1 hodiny. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 200 mililitrami metanolu. Toto premývanie bolo potom ešte dvakrát opakované. Vzniknutý produkt bol potom usušený. Obsah síry v takto pripravenom modifikovanom oxide kremičitom (typ C) bol 32 gramov/kilogram.

Príklad 4

Podľa tohto príkladu bolo k 50 gramom oxidu kremičitého (silika, produkt Grace SG254, povrchová plocha stanovená metódou BET = $540 \text{ m}^2/\text{gram}$, veľkosť častíc v rozmedzí od 0,8 do 1,4 milimetrov) pri teplote miestnosti pridaných 250 mililitrov etanolu. Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 15 minút. V ďalšej fáze tohto postupu bolo pridaných 25 gramov p-amínofenylbimetroxysilánu. Táto suspenzia bola potom premiešavaná pri teplote miestnosti počas doby 1 hodiny. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 200 mililitrami etanolu. Toto premývanie bolo potom ešte dvakrát

opakované. Vzniknutý produkt bol potom usušený. Obsah dusíka v takto pripravenom modifikovanom oxide kremičitom (typ D) bol 28 gramov/kilogram.

Všeobecne je možné konštatovať, že tento vyššie uvedený postup je možné použiť na modifikovanie povrchu oxidu kremičitého vtedy, ak sa použijú silány všeobecného vzorca



v ktorom znamená R^2 metylovú skupinu alebo etylovú skupinu.

Príklad 5

Podľa tohto príkladu bolo k 10 gramom produktu typu A získaného hore uvedeným spôsobom pridaných 165 mililitrov roztoku tetrahydrátu acetátu kobaltnatého vo vode (v koncentrácii 100 gramov/liter). Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 3 hodín pri teplote 47 °C. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 400 mililitrami vody. Táto premývacia procedúra bola opakovaná ešte dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid kremičitý (typ A-Co-1) 33 gramov kobaltu na kilogram.

Zmenou hlavne doby reakcie a teploty bolo zistené, že pri použití oxidu kremičitého typu A je možné pripraviť katalyzátory, ktoré majú obsah kobaltu v rozmedzí od 1 % do 8 %. V nasledujúcej tabuľke č. 1 sú uvedené výsledky radu týchto pokusov.

Tabuľka č. 1

Označenie	Veľkosť častíc (mm)	Obsah kovu (% hmotnosti)
A-Co-1	1 - 3	3.3
A-Co-2	1 - 3	2.4
A-Co-3	1 - 3	4.6
A-Co-4	1 - 3	7.8
A-Co-5	1 - 3	3.6
A-Co-6	0.8 - 1.4	2.4
A-Co-7	0.03 - 0.1	3.2
A-Co-8	0.8 - 1.4	1.2

Príklad 6

Podľa tohto príkladu bolo k 10 gramom produktu typu B získaného hore uvedeným spôsobom pridaných 165 mililitrov roztoku tetrahydrátu acetátu kobaltnatého vo vode (v koncentrácii 100 gramov/liter). Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 3 hodín pri teplote 47 °C. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 400 mililitrami vody. Táto premývacia procedúra bola opakovaná ešte dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid kremičitý (typ B-Co-1) 3 gramy kobaltu na kilogram.

Príklad 7

Podľa tohto príkladu bolo k 10 gramom produktu typu C získaného hore uvedeným spôsobom pridaných 200 mililitrov roztoku tetrahydrátu acetátu kobaltnatého vo vode (v koncentrácii 100 gramov/liter). Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 5 hodín pri teplote miestnosti. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 400 mililitrami vody. Táto premývacia procedúra bola opakovaná ešte dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid kremičitý (typ C-Co-1) 13 gramov kobaltu na kilogram.

Príklad 8

Podľa tohto príkladu bolo k 10 gramom produktu typu D získaného hore uvedeným spôsobom pridaných 165 mililitrov roztoku tetrahydrátu acetátu kobaltnatého vo vode (v koncentrácii 100 gramov/liter). Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 4 hodín pri teplote 47 °C. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 400 mililitrami vody. Táto premývacia procedúra bola opakovaná ešte dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid kremičitý (typ D-Co-1) 45 gramov kobaltu na kilogram.

Príklad 9

Podľa tohto príkladu bolo k 15 gramom produktu typu A získaného hore uvedeným spôsobom pridaných 100 mililitrov roztoku $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ vo vode (v koncentrácii 33 gramov/liter). Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 18 hodín pri teplote miestnosti. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 400 mililitrami vody. Táto premývacia procedúra bola opakovaná ešte dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid kremičitý (typ A-Cr-1) 14 gramov chrómu na kilogram.

Príklad 10

Podľa tohto príkladu bolo k 15 gramom produktu typu A získaného hore uvedeným spôsobom pridaných 100 mililitrov roztoku heptahydrátu síranu železnatého vo vode (v koncentrácii 12 gramov/liter). Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 18 hodín pri teplote miestnosti. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 400 mililitrami vody. Táto premývacia procedúra bola opakovaná ešte dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid kremičitý (typ A-Fe-1) 29 gramov železa na kilogram.

Príklad 11

Podľa tohto príkladu bolo k 15 gramom produktu typu A získaného hore uvedeným spôsobom pridaných 100 mililitrov roztoku $\text{Cr}(\text{NO}_3) \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (v koncentrácii 33 gramov/liter) a síranu kobaltnatého CoSO_4 (v koncentrácii 23 gramov/liter vo vode. Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 18 hodín pri teplote miestnosti. Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 400 mililitrami vody. Táto premývacia procedúra bola opakovaná ešte dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid kremičitý (typ A-Co-Cr-1) 13 gramov chrómu na kilogram a 12 gramov kobaltu na kilogram.

Príklad 12

Podľa tohto príkladu bolo k 50 gramom cyklohexánovej oxidačnej zmesi, ktorá obsahovala 200 mmolov cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 60 mmolov cyklohexanolu (OL) a 30 mmolov cyklohexanónu (ON) na kilogram, pridaných 0,5 gramov produktu A-Co-1, získaného hore uvedeným spôsobom, pričom tento prídavok bol vykonaný pri teplote 75 °C. Takto získaná zmes bola potom premiešavaná pri tejto uvedenej teplote tak dlho, pokiaľ sa všetok CHHP nerozložil. Tento rozklad bol sledovaný pomocou jódometrickej titrácie. Konštanta reakcie prvého rádu k bola v tomto prípade $2,8 \cdot 10^{-3}$ kg roztoku/minúta.gram katalyzátora. Selektivita vzťahnutá na vzniknutý OL + ON vzťahujúci sa k premenenému CHHP bola podľa tohto vyhotovenia 112 %. Pomer OL/ON bol 1,6. Tento uvedený katalyzátor bolo možné použiť veľa krát bez akéhokoľvek významnejšieho poklesu účinnosti.

Porovnávací postup A

Pre porovnanie bol postup podľa príkladu 12 opakovaný, pričom použitým homogénnym katalyzátorom bol 2-etylhexanoát kobaltu (70 ppm kobaltu v roztoku). Hodnota k bola podľa tohto vyhotovenia $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pre prvých 20 minút rozkladu. Po 20 minútach sa u tohto katalyzátoru prejavoval silný pokles

účinnosti. Selektivita vzťahnutá na OL + ON bola 91,6 %. Pomer OL/ON bol 2,2. Opätovné použitie tohto katalyzátora nebolo možné.

Príklady 13 - 25

Podľa týchto príkladov bol vykonávaný rovnaký postup ako v príklade 12, pričom boli použité iné katalyzátory. Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke č. 2

Tabuľka č. 2

Príklad	Označenie katalyzátora	Veľkosť častíc	Obsah kovu (% hmot.)	k (kg rozt./ min.g katal.)
13	A-Co-1	1 - 3	3.3	$2,79 \cdot 10^{-3}$
14	A-Co-2	1 - 3	2.4	$1,99 \cdot 10^{-3}$
15	A-Co-3	1 - 3	4.6	$2,43 \cdot 10^{-3}$
16	A-Co-4	1 - 3	7.8	$1,28 \cdot 10^{-3}$
17	A-Co-5	1 - 3	3.6	$2,94 \cdot 10^{-3}$
18	A-Co-6	0.8 - 1.4	2.4	$6,01 \cdot 10^{-3}$
19	A-Co-7	0.03 - 0.1	3.2	$46,90 \cdot 10^{-3}$
20	B-Co-1	1 - 3	0.3	$3,02 \cdot 10^{-3}$
21	B-Co-1	1 - 3	1.3	$1,13 \cdot 10^{-3}$
22	D-Co-1	1 - 3	4.5	$2,93 \cdot 10^{-3}$
23	A-Cr-1	1 - 3	1.4	$2,00 \cdot 10^{-3}$
24	A-Fe-1	1 - 3	2.9	$0,04 \cdot 10^{-3}$
25	A-Co-Cr-1	1 - 3	1.2/1.3	$0,65 \cdot 10^{-3}$

Porovnávací postup B

Pre porovnanie bol postup podľa príkladu 24 zopakovaný, pričom ako katalyzátor bol použitý heptahydrát síranu železnatého (70 ppm vzťahujúc na kvapalinu). V dôsledku toho, že sa tento železný katalyzátor nerozpustil v oxidačnej zmesi, bola rýchlosť rozkladu zanedbateľná.

Porovnávací postup C

Pre porovnanie bol postup podľa príkladu 23 opakový, pričom ako katalyzátor bol použitý 2-etylhexanoát chrómu (70 ppm v roztoku). Hodnota k bola podľa tohto vyhotovenia $0,008 \text{ min}^{-1}$. Selektivita vzhľadom k OL + ON bola podľa tohto postupu 91,7 %.

Pomer OL/ON bol 0,2. Uvedený katalyzátor nebolo možné znova použiť.

Príklad 26

Podľa tohto príkladu bol použitý rovnaký postup ako v príklade 12 s tým rozdielom, že vzduch bol zavádzaný rovnako priamo do reakčnej zmesi. Týmto spôsobom bolo dosiahnuté to, že výťažok reakcie sa zvýšil na 114 %. Pomer OL/ON klesol v tomto postupe na 1,3.

Príklad 27

Podľa tohto vyhotovenia bolo k 50 gramom cyklododekánovej oxidačnej zmesi, ktorá obsahovala 400 mmolov cyklododecylhydroperoxidu (CDHP), 70 mmolov cyklododekanolu (DOL) a 40 mmolov cyklododekanonu (DON) na kilogram, pridané 0,5 gramov produktu A-Co-5 získaného hore uvedeným spôsobom, čo bolo vykonané pri teplote 75 °C. Táto reakčná zmes bola potom premiešavaná pri vyššie uvedenej teplote tak dlho, pokiaľ sa všetok podiel CDHP nerozložil. Tento rozklad bol sledovaný jódometrickou titráciou. Hodnota konštanty prvého radu k bola $2,94 \cdot 10^{-3}$ roztoku/minútu.gram katalyzátora. Selektivita vzťahnutá na vytvorené DOL + DON vzťahujúci sa na premenený CDHP bola 108 %. Pomer DOL/DON bol 1,4. Tento katalyzátor bolo možné použiť veľa krát bez podstatného zníženia katalytickej účinnosti.

Príklad 28

Podľa tohto postupu bola použitá kolóna priemeru 3 centimetre a dĺžky 10 centimetrov, do ktorej bol zavedený produkt A-Co-8. Do tejto kolóny bola potom čerpaná oxidačná zmes uvedená v príklade 12, pričom prietochné množstvo tejto látky bolo 20 gramov/hodina. Týmto spôsobom bola dosiahnutá konverzia viac ako 80 %. Uvedený použitý katalyzátor bol testovaný viac ako 1000 hodín, pričom ani po tomto časovom intervale sa u neho neprejavovala deaktivácia. Okrem toho analýzy organického

odvádzaného prúdu preukázali, že koncentrácia kobaltu v tomto podiele bola nižšia ako 2 ppm. Selektivita OL + ON bola > 100 %.

Porovnávací postup D

Podľa tohto príkladu bolo k 10 gramom oxidu kremičitého (silika, produkt Grace SG254, povrchová plocha stanovená metódou BET = $540 \text{ m}^2/\text{gram}$, veľkosť častíc v rozmedzí od 1 do 3 milimetrov) pridaných 165 mililitrov roztoku obsahujúceho tetrahydrát acetátu kobaltnatého vo vode (koncentrácia 100 gramov/liter). Takto získaná suspenzia bola potom premiešavaná počas doby 19 hodín pri teplote 85°C . Po sfiltrovaní tejto suspenzie bol pevný podiel premytý 400 mililitrami vody. Toto premývanie bolo potom ešte dvakrát opakované, pričom po usušení tohto produktu obsahoval výsledný modifikovaný oxid kremičitý kobalt v množstve 92 gramov/kilogram. Do kolóny o priemere 3 centimetre a s dĺžkou 10 centimetrov bolo potom vložených 7 gramov tohto katalyzátora. Do tejto kolóny bola potom čerpaná oxidačná zmes uvedená v príklade 12, pričom prietochné množstvo tejto oxidačnej zmesi bolo 40 gramov/hodina. Teplota bola v tejto kolóne udržiavaná na 80°C . V prvej fáze tohto postupu bola dosiahnutá týmto spôsobom konverzia > 80 %. Avšak použitý katalyzátor sa postupom času celkom jasne deaktivovať, takže po 1000 hodinách jeho účinnosť klesla na hodnotu konverzie < 20 %. Selektivita vzhľadom k OL + ON bola 89 0.

Porovnávací postup E

Podľa tohto vyhotovenia bol na oxide kremičitom typ A (silika, produkt Grace SG239, povrchová plocha zistená metódou BET bola $390 \text{ m}^2/\text{gram}$, veľkosť častíc v rozmedzí 1 - 3 milimetre) viazaný Co-tetra-sulfochloridftalokyanín (viď okrem iného európsky patent č. EP-A367326). Obsah kobaltu v takto získanom katalyzátore bol 5 gramov/kilogram. Do kolóny s priemerom 3 centimetre a s dĺžkou 10 centimetrov bolo potom vložených 10 gramov tohto katalyzátora. Do tejto kolóny bola potom čerpaná oxidačná zmes uvedená v príklade 12, pričom prietochné množstvo

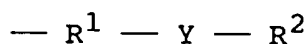
tejto oxidačnej zmesi bolo 20 gramov/hodina. Teplota bola v tejto kolóne udržiavaná na 75 °C. V prvej fáze tohto postupu bola dosiahnutá týmto spôsobom konverzia > 90 %. Hodnota konverzie však rýchlo klesla na 20 %, pričom zostávala stabilná (doba trvania pokusu bola > 500 hodín).

Príklad 29

Podľa tohto vyhotovenia bol opakovaný postup podľa príkladu 28, pričom podľa tohto vyhotovenia bol použitý katalyzátor A-Cr-1. Pri hodnote konverzie 75 % sa u tohto katalyzátora ani po 1000 hodinách používania neprejavovala žiadna deaktivácia.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy alkanónu a/alebo alkanolu rozkladom alkylhydroperoxidu, ktorý je obsiahnutý v rozpúšťadle v prítomnosti kovovej zlúčeniny uloženej na nosičovom materiáli, vyznačujúci sa tým, že tento nosičový materiál obsahuje alifatické alebo aromatické amínové skupiny alebo sulfidové skupiny všeobecného vzorca

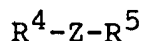


v ktorom znamená:

R^1 znamená alkylovú skupinu, arylovú skupinu alebo alkarylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka,

Y je síra alebo skupina NR^3 ,

R^2 a R^3 predstavujú vodík, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka alebo



v ktorom znamená:

R^4 alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 atómov uhlíka,

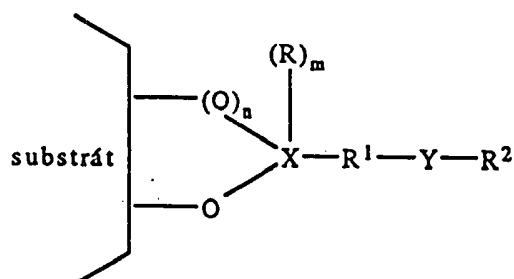
Z znamená skupinu NR^6 alebo síru,

R^5 a R^6 predstavujú vodík alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 6 atómov uhlíka, pričom

R^1 môže obsahovať éterové skupiny, a

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 môžu nezávisle dodatočne obsahovať jednu alebo dve éterové, alkoholové alebo karboxylové skupiny.

2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedený nosičový materiál obsahuje skupiny štruktúrneho vzorca:



v ktorom znamená:

substrát oxid kremičitý, oxid hlinitý alebo titaničitan,

n je 0, 1 alebo 2,

m je 0, 1 alebo 2, pričom

$n + m = 2$,

X predstavuje kremík, titán alebo zirkónium a

R znamená vodík alebo alkylovú skupinu alebo alkoxy skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka,

3. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 - 2, vyznačujúci sa tým, že uvedeným substrátom je oxid kremičitý.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 2 - 3, vyznačujúci sa tým, že X predstavuje kremík.

5. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 - 4, vyznačujúci sa tým, že substituent R^1 predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 atómov uhlíka.

6. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 - 5, vyznačujúci sa tým, že Y a prípadne Z predstavujú atóm dusíka.

7. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 - 6, vyznačujúci sa tým, že substituentom R^2 je vodík alebo $\text{R}^4\text{-NH}_4$, v ktorom R^4 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 3 atómy uhlíka.

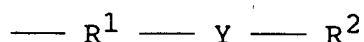
8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 - 6, vyznačujúci sa tým, že substituentom R^3 je atóm vodíka.

9. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 - 8, vyznačujúci sa tým, že použitou kovovou zlúčeninou je komplex alebo soľ kovu vybraného zo štvrtej periódy I.B, IV.B, V.B, VI.B, VII.B alebo VIII. skupiny periodického systému.

10. Spôsob podľa nároku 9, vyznačujúci sa tým, že použitá kovová zlúčenina obsahuje komplex alebo soľ kovu zo skupiny zahrňujúcej kobalt, chróm, vanád, molybdén, ruténium, titán, mangán, železo a zmesi týchto kovov.

11. Spôsob podľa nárokov 1 - 10, vyznačujúci sa tým, že pre komplexáciu kovovej zlúčeniny k nosičovému materiálu obsahujúcemu amínové skupiny alebo sulfidové skupiny sa použijú kovové soli alebo komplexy, ktoré sú rozpustné v dispergačnej látke použitej na dispergovanie nosičového materiálu.

12. Spôsob prípravy alkanónu a/alebo alkanolu oxidáciou alkánu obsahujúceho 3 až 30 atómov uhlíka kyslíkom, za vzniku alkylhydroperoxidu, pričom potom nasleduje rozklad takto získaného alkylhydroperoxidu v prítomnosti kovovej zlúčeniny uloženej na nosičovom materiáli, vyznačujúci sa tým, že uvedený nosičový materiál obsahuje alifatické alebo aromatické amínové skupiny alebo sulfidové skupiny všeobecného vzorca

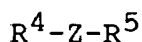


v ktorom znamená

R^1 znamená alkylovú skupinu, arylovú skupinu alebo alkarylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka,

Y je síra alebo skupina NR^3 ,

R^2 a R^3 predstavujú vodík, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka alebo



v ktorom znamená:

R^4 alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 atómov uhlíka,

Z znamená skupinu NR^6 alebo síru,

R^5 a R^6 predstavujú vodík alebo alkylovú skupinu obsahujúcu

1 až 6 atómov uhlíka, pričom

R^1 môže obsahovať éterové skupiny, a

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 môžu nezávisle dodatočne obsahovať jednu alebo dve éterové, alkoholové alebo karboxylové skupiny.

13. Spôsob v podstate tak, ako bol popísaný v popise a/alebo v príkladoch.