



(19) **UA** (11) **74 945** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 20040403212, 29.10.2002

(24) Дата начала действия патента: 15.02.2006

(30) Приоритет: 30.10.2001 FR 01/14038

(46) Дата публикации: 15.02.2006C07C 45/53
20060101AFI20051220RHUA C07C
49/403 20060101ALI20051220RHUA

(86) Заявка PCT:
PCT/FR02/03713, 20021029

(72) Изобретатель:

Бонне Дидье, FR,
Фаш Эрик, FR,
Сеньерен Алин, FR

(73) Патентовладелец:

РОДИА ПОЛИАМИД ИНТЕРМИДИЭЙТС, FR

(54) СПОСОБ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЛЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА ЦИКЛОГЕКСИЛА

(57) Реферат:

Способ разложения гидропероксида циклогексила в присутствии катализатора к смеси спирта и кетона, в котором катализатор содержит по меньшей мере один каталитически активный металлический элемент на основании рутения, введенный в твердую основу, выбранную из группы: углеродная сажа и окислы металлов,

выбранные из церия, лантана, циркония и магния.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 2, 15.02.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **74 945** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 20040403212, 29.10.2002

(24) Effective date for property rights: 15.02.2006

(30) Priority: 30.10.2001 FR 01/14038

(46) Publication date: 15.02.2006C07C 45/53
20060101AFI20051220RHUA C07C
49/403 20060101ALI20051220RHUA

(86) PCT application:
PCT/FR02/03713, 20021029

(72) Inventor:

Bonnet Didier, FR,
Fache Eric, FR,
Segneurin Aline, FR

(73) Proprietor:

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES, FR

(54) a method for catalytic decomposition OF cyclohexyl hydroperoxide

(57) Abstract:

The invention concerns a method for decomposition of organic hydroperoxides in the presence of a catalyst. It provides a method for decomposition of organic hydroperoxides in the presence of a catalyst in an alcohol and ketone mixture wherein the catalyst comprises at least a catalytically active ruthenium-based metal clement incorporated in a solid support selected from the group consisting of metal oxides and

carbons such as carbons obtained by pyrolysis of organic compounds. The inventive method is particularly useful for decomposition of chemical intermediates such as cyclohexyl hydroperoxide.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2006, N 2, 15.02.2006. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **74 945** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
20040403212, 29.10.2002

(24) Дата набуття чинності: 15.02.2006

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 30.10.2001 FR 01/14038

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.02.2006C07C 45/53
20060101AFI20051220RHUA C07C
49/403 20060101ALI20051220RHUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/FR02/03713, 20021029

(72) Винахідник(и):
Бонне Дідьє , FR,
Фаш Ерік , FR,
Сеньорен Алін , FR

(73) Власник(и):
РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС, FR

(54) СПОСІБ КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДУ ЦИКЛОГЕКСИЛУ

(57) Реферат:

Спосіб розкладу гідропероксиду циклогексилу в
присутності каталізатора до суміші спирту та
кетону, в якому каталізатор містить щонайменше

один каталітично активний металічний елемент на
основі рутенію, введений в тверду основу, вибрану
з групи: вуглецева сажа і оксиди металів, вибрані
з церію, лантану, цирконію та магнію.

Опис винаходу

Винахід відноситься до способу розкладу органічних гідропероксидів в присутності каталізатору.

Органічні гідропероксиди є важливими проміжними речовинами для виробництва спиртів, кетонів та кислот, а самі по собі часто використовуються як сировина в органічному синтезі.

Серед цих органічних гідропероксидів гідропероксид циклогексил одержують шляхом окислення циклогексану. Каталітичний розклад останнього веде до утворення циклогексанону та циклогексанолу. Останні дві сполуки можуть бути конвертовані в адипінову кислоту шляхом окислення. Адипінова кислота є важливою хімічною проміжною речовиною, що використовується у виробництві багатьох полімерів, таких як, наприклад, поліамідів та поліуретанів. Ця сполука може також мати багато інших застосувань.

Розклад органічних гідропероксидів, і особливо гідропероксидів циклогексилу (ГПОЦГ), може спочатку бути виконана за допомогою гомогенного каталізу, тобто в присутності каталізатору, розчиненому в реакційній суміші. Так, [в патенті FR-A-1 580 206] описано окислення циклоалкану в рідкій фазі, за яким настає нагрівання розчину гідропероксиду циклоалкилу в циклоалкані, що одержаний таким чином, в присутності розчинної похідної хрому як каталізатора. Аналогічно, [в статті в Journal of Molecular Catalysis (1988), 48, стор.129-148], описано застосування органічних солей, таких як октаноат кобальту або комплексів, розчинених в органічній рідкій фазі, в якій проходить реакція.

Але застосування таких недорогих солей має недоліки, оскільки ці каталізатори досить швидко стають дезактивованими, що викликає їх осадження в суміші. Для вирішення цих проблем рекомендуються більш комплексні каталітичні системи, такі як комплекси між металом та порфіринами або фталоціанінами. Такі системи, наприклад, описані [в патенті US 5 672 778 та в статтях], опублікованих [в Catalysis Letters 20, 1993, 359-364 або 36, 1996, 69-73]. Комплекси, що основані на кобальті та подібних лігандах, також описані в статті, що опублікована [в Journal of the American Chemical Society (1985), 107, стор.3534-3540].

[В Європейській патентній заявці 270 468] також було запропоновано використовувати рутеній з координативною базою біс(піриділ-2-іміно)-1,3-ізоіндолін.

Але ці каталітичні системи мають недоліки, особливо пов'язані з їх стабільністю (стійкістю до окислення) та їх здатністю утворювати комплексні сполуки, що робить їх дорогими.

Також було запропоновано розкласти гідропероксид гетерогенним каталізатором, тобто в присутності каталізатора, не розчинного в реакційній суміші. Але ці каталізатори часто мають активність, що швидко падає, причому ця втрата активності виникає через, наприклад, вимивання каталітичної фази.

Більш того, було також запропоновано використовувати каталізатори, які мають можливість, одночасно з розкладом гідропероксиду до спирту та/або кетону, окислювати вуглеводень, що використовувався як розчинник, дозволяючи таким чином збільшити вихід загального перетворення вуглеводню до спирту та кетону. Таке окислення в даній галузі техніки називають „переносом кисню“. Він полягає в переносі одного з атомів кисню гідропероксиду до вуглеводню для утворення відповідного спирту. [В Європейській патентній заявці 0331590] описано застосування гомогенного каталізатора, основаного на комплексах осмію, що використовується для одержання переносу кисню біля 40%.

Задачею цього винаходу є створення нової гетерогенної каталітичної системи, яка б була економічно вигідною та давала можливість, зокрема, одержувати високий рівень переносу кисню.

Більш конкретно, винахід пропонує спосіб розкладу органічних гідропероксидів в присутності каталізатора в суміш спиртів та кетонів, в якому каталізатор містить щонайменше один каталітично активний металічний елемент на основі рутенію, введений в тверду основу, вибрану з групи, що містить оксиди металів та вуглецеві сажі, такі як вуглецеві сажі, що одержані піролізом органічних сполук.

Каталізатором в цьому винаході є гетерогенний каталізатор, який може бути одержаний будь-яким стандартним методом для виробництва каталізаторів, які називаються каталізаторами на основі. Так термін „введений“, що використовувався вище, відноситься до всіх форм зв'язку між основою та сполукою(ами) та комплексом(ами) рутенію. Таким чином цей термін відноситься як до абсорбції сполук рутенію на основі, так і до спільного осадження рутенію та вихідних речовин основи. Рутеній може просто бути осадженим на поверхні основи, зокрема на поверхні щонайменше певних пор основи, або, з іншого боку, він може бути з'єднаний з вказаною основою за допомогою електронних зв'язків.

Підходящі основи для цього винаходу переважно мають високу питому площу поверхні і є опірними окисленням. Переважними основами цього винаходу є оксиди металів, що мають питому площу поверхні більше, ніж 10м²/г, переважно більше, ніж 100м²/г.

Як приклади підходящих поверхонь для цього винаходу можуть бути згадані глиноземи, рідко-земельні оксиди, такі як оксиди церію або лантану, оксиди цирконію та магнію, кремнезем та різні вуглецеві сажі, що переважно мають питому площу поверхні, таку як, наприклад, ацетиленові сажі.

Каталізатор цього винаходу також може включати в себе інші метали для підвищення або прискорення каталітичної активності рутенію. Як підходящі метали для цього слід назвати перехідні метали, що належать до груп 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b та 8b. Періодичної системи елементів, як це наведено [в Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition (1985/1986) by The Chemical Rubber Co].

Зокрема можна згадати титан, цирконій, ванадій, ніобій, тантал, хром, молибден, вольфрам, марганець, реній, залізо, кобальт, нікель, родій, паладій, платину, іридій, осмій, мідь, срібло, золото та рідко-земельні метали, такі як лантан або церій.

Реакція розкладу цього винаходу проводиться в рідкій фазі при концен трації гідропероксиду від 0,1 до 80%

по масі в реакційній суміші. Переважно ця концентрація знаходиться в межах від 0,5 до 20%.

Можуть використовуватися різні розчинники, такі як алкани, серед яких слід переважно згадати гексан, гептан та ізооктан; циклоалкани, серед яких слід згадати як приклад циклогексан та циклооктан; ароматичні вуглеводні, такі як бензол, толуол та ксилол; галогеновані вуглеводні; та суміші цих розчинників.

Але слід зауважити, що оскільки гідропероксид звичайно одержують у формі розчину у вуглеводню, наприклад циклогексані, шляхом окислення останнього, то реакцію розкладу переважно проводять в розчині, що походить з окислення вуглеводню (циклогексану), в якому концентрація гідропероксиду знаходиться в межах, наведених вище. Цей розчин можна використовувати як він є, або після видалення деяких компонентів відомими методами. Можливо також використовувати розчин гідропероксиду в розчиннику, наприклад, в суттєво чистому циклогексані.

Кількість каталізатору, що використовують, може мінятися в широких межах, які значно залежать від умов, при яких протікає процес, а саме, безперервний, напівбезперервний та періодичний процеси. В загальні, кількість каталізатору, що виражається як молярний процентний вміст активного металу відносно гідропероксиду, що має бути розщеплений, знаходиться в межах від 0,0001% до 20%, та переважно від 0,01% до 10%.

В рамках безперервного процесу очевидним є те, що кількість каталізатору по відношенню до гідропероксиду не має значення і що відношення, наведене вище, може, таким чином, бути значно вищим.

Температура звичайно знаходиться між 20°C та 100°C і переважно від 80°C до 100°C.

Атмосферного тиску або тиску вище атмосферного достатньо для утримання циклогексану в рідкій фазі.

Час реакції (або час обробки) знаходиться в межах від декількох хвилин до 4 годин і може регулюватися в залежності від умов продуктивності, кількості різноманітних компонентів присутньої каталітичної системи та інших параметрів реакції.

В кінці реакції продукти можуть бути відновлені та/або розділені будь-якими відомими способами, наприклад, дистиляцією.

Гідропероксида, що використовуються в способі цього винаходу, є звичайними первинними або вторинними гідропероксидами, що походять з алканів, циклоалканів, ароматичних алкил вуглеводнів, ароматичне кільце яких можливо має один або більше замісників, таких як, переважно, група алкила або атом галогену, більш переважно атом хлору, алкени та циклоалкени, що мають від 3 до 20 атомів вуглецю.

Як приклади таких гідропероксидів слід згадати гідропероксид циклогексилу, гідропероксид циклододецилу, гідропероксид тетраліну, гідропероксид етилбензол та гідропероксид пінану.

Серед цих гідропероксидів одним з найбільш уживаних гідропероксидів є гідропероксид циклогексилу (ГПОЦГ), окислення якого призводить до циклогексанолу та циклогексанону, які є проміжними речовинами в приготуванні адипінової кислоти - одному з основних компонентів нейлону -6,6.

Цей винахід та його подробиці і переваги будуть показані на прикладах, що наведені нижче.

Приклад 1: Синтез каталізатора А (Ru/ZrO₂, що містить 5мас.% Ru)

Основа з ZrO₂ була попередньо прожарена протягом 2 годин при температурі 500°C. Після прожарювання диоксид цирконію (10г) помістили в 500мл води і залишили при кімнатній температурі протягом 5 хвилин при перемішуванні. рН розчину відрегулювали до рН9 додаванням Na₂CO₃. Температуру потім підвищили при перемішуванні розчину. Потім протягом 20 хвилин при температурі 90°C додавали водний розчин RuCl₃.nH₂O, що продається під торговою маркою STREM (близько 20мл для 1,79г RuCl₃.nH₂O). Суміш потім залишили на 15 хвилин при перемішуванні. Потім знов відрегулювали рН до 8/9 додаванням Na₂CO₃ і розчин перемішували протягом 3 годин при 80°C.

Потім суміш охолодили до 40-50°C та відфільтрували. Отриманий відфільтрований осад потім піддали фільтрувально-промивним операціям водою поки було досягнуто нейтральне значення рН промивної води.

Тверду речовину висушили протягом 18 годин при температурі 120 °C і прожарили при температурі 400°C протягом 2 годин.

Приклад 2: Синтез каталізатора В (Ru/Y200 ацетиленова сажа, що містить 5мас.% Ru)

Основа Y200 (основа на ацетиленовій сажі, що продається фірмою SN2A) попередньо прожарювали протягом 1 години при температурі 500°C. Після прожарювання ацетиленову сажу (10г) помістили в 500мл води та залишили там на 5 хвилин при кімнатній температурі при перемішуванні. рН розчину відрегулювали до рН9 додаванням Na₂CO₃. Температуру потім підвищили при перемішуванні розчину. Потім додавали розчин RuCl₃ у воді (близько 20мл на 1,79г RuCl₃) при температурі 90°C протягом 20 хвилин. Суміш залишили на 15 хвилин при перемішуванні. рН знов відрегулювали до 8/9 додаванням Na₂CO₃ і розчин перемішували протягом 3 годин при 90°C.

Потім суміш охолодили до 40-50°C та відфільтрували. Отриманий відфільтрований осад потім піддали фільтрувально-промивним операціям водою поки було досягнуто нейтральне значення рН промивної води. Тверду речовину висушили протягом 18 годин при температурі 120 °C і прожарили при температурі 400°C протягом 2 годин.

Приклад 3: Синтез каталізатора С (Ru/Y200 ацетиленова сажа, що містить 5мас.% Ru)

Основу Y200 попередньо прожарювали протягом 1 години при температурі 500°C. Після прожарювання ацетиленову сажу (10г) помістили в 300мл тетрагідрофурану (ТГФ) та залишили там на 30 хвилин при кімнатній температурі при перемішуванні. Потім при кімнатній температурі протягом 30 хвилин додавали розчин RU₃ (CO)₁₂ в ТГФ (близько 100мл для 1,12г Ru₃(CO)₁₂). Суміш перемішували протягом 30 хвилин. Розчин потім помістили в ротаційний випарник на 4 години (кімнатна температура; атмосферний тиск; 200об/хвил). ТГФ потім випарили під тиском 200мм Hg. Одержали тверду речовину.

Приклад 4: Синтез каталізатора D (Ru/глинозем, що містить 5мас.% Ru)

Основу на глиноземі, що продається фірмою Condea, попередньо прожарювали протягом 6 годин при температурі 750°C. Після прожарювання глинозем (10г) помістили в 500мл води та залишили там на 5 хвилин при кімнатній температурі при перемішуванні. рН розчину відрегулювали до рН9 додаванням Na_2CO_3 . Температуру потім підвищили (до 90°C за 45 хвилин) при перемішуванні розчину. Потім додавали розчин RuCl_3 у воді (близько 20мл для 1,98г RuCl_3) при температурі 90°C протягом 20 хвилин. Суміш залишили на 15 хвилин при перемішуванні. рН знов відрегулювали до 8/9 додаванням Na_2CO_3 і розчин перемішували протягом 3 годин при 90°C.

Потім суміш охолодили до 40-50°C; потім відфільтрували через скляну фриту №4. Отриманий відфільтрований осад потім помістили в 100мл води при температурі 40-50°C. Потім піддали чотириразовим фільтрувально-промивним операціям поки було досягнуто нейтральне значення рН промивної води. Тверду речовину висушили протягом 24 годин при температурі 120°C без прожарювання.

Приклад 5: Синтез каталізатора E (Ru/La₂O₃, що містить 5мас.% Ru)

Основу на оксиді лантану, що продається фірмою Rhodia, спочатку піддали попередній обробці. Вона полягала в поміщення оксиду рутенію у воду (90мл) на 30 хвилин при підвищенні температури (до 90°C протягом 3 годин). Розчин потім охолодили до 45°C, відфільтрували, фільтрат висушували при температурі 120°C протягом 18 годин а потім прожарювали при температурі 400 °C протягом 24 годин (5 °C/хвил.). Після прожарювання оксид лантану (10г) помістили в 500мл води і залишили на 5 хвилин при кімнатній температурі при перемішуванні. рН розчину відрегулювали до рН9 додаванням Na_2CO_3 . Температуру розчину потім підвищили (до 90°C за 45 хвилин) при перемішуванні. Потім додавали розчин RuCl_3 у воді (близько 20мл для 1,08г RuCl_3) при температурі 90°C протягом 20 хвилин. Суміш залишили на 15 хвилин при перемішуванні. рН знов відрегулювали до 8/9 додаванням Na_2CO_3 і розчин перемішували протягом 3 годин при 90°C. Потім суміш охолодили до 40-50°C; потім відфільтрували через скляну фриту №4. Отриманий відфільтрований осад потім помістили в 100мл води при температурі 40-50°C. Потім піддали чотириразовим фільтрувально-промивним операціям поки було досягнуто нейтральне значення рН промивної води. Тверду речовину сушили протягом 16 годин при температурі 120°C без прожарювання.

Приклад 7: Синтез каталізатора F (Ru/оксид магнію, що містить 5мас.% Ru)

Основу на оксиді магнію (UBE Industrie 100A) (10г) спочатку піддали попередній обробці. Вона полягала в поміщення оксиду магнію у воду (100мл) на 30 хвилин при підвищенні температури (до 90°C протягом 3 годин). Розчин потім охолодили до 45°C, відфільтрували, фільтрат сушили при температурі 120°C протягом 16 годин в печі, а потім прожарювали при температурі 400°C протягом 24 годин в повітрі (5 °C/хвил.). Попередньо оброблений оксид магнію помістили в 400мл води і залишили на 5 хвилин при кімнатній температурі при перемішуванні. рН розчину відрегулювали до рН9 додаванням Na_2CO_3 . Температуру розчину потім підвищили (до 90°C за 45 хвилин) при перемішуванні. Потім додавали розчин RuCl_3 у воді (близько 20мл для 1,08г RuCl_3) при температурі 90°C протягом 20 хвилин. Суміш залишили на 15 хвилин при перемішуванні. рН знов відрегулювали до 8/9 додаванням Na_2CO_3 і розчин перемішували протягом 3 годин при 90°C.

Потім суміш охолодили до 40-50°C, потім відфільтрували через скляну фриту №4. Отриманий відфільтрований осад потім помістили в 100мл води при температурі 40-50°C. Потім піддали чотириразовим фільтрувально-промивним операціям поки було досягнуто нейтральне значення рН промивної води. Тверду речовину висушили протягом 16 годин при температурі 120°C без прожарювання.

Приклад 8: Синтез каталізатора G (Ru/оксид магнію, що містить 5мас.% Ru)

Основу на оксиді магнію (UBE Industrie 100A) (15г) спочатку піддали попередній обробці. Вона полягала в поміщення оксиду магнію у воду (150мл) на 30 хвилин при підвищенні температури до 90°C протягом 3 годин. Розчин потім охолодили до 45°C, відфільтрували, фільтрат сушили при температурі 120°C протягом 16 годин в печі, а потім прожарювали при температурі 400°C протягом 24 годин в повітрі (5 °C/хвил.). Попередньо оброблений оксид магнію помістили в 150мл води і залишили на 10 хвилин при кімнатній температурі при перемішуванні. Потім додавали розчин RuCl_3 у воді (близько 20мл для 1,62г RuCl_3) при температурі 90°C протягом 15 хвилин. Суміш залишили на 1 годину 30 хвилин при кімнатній температурі при перемішуванні. Після осадження воду видалили у роторному випарнику при тиску 20ммHg та температурі 50°C. Відфільтрований осад висушили в печі протягом 16 годин при температурі 120°C. Потім до відфільтрованого осаду додали 41мл 0,1М NaOH для того, щоб його можна було потім перемішувати. Одержаний розчин потім нагріли до температури 95°C за 3 години. Потім додали 50мл 0,1М NaOH і розчин залишили охолоджуватися до 40-50°C. Після двох промивок 100мл води при 45°C тверду речовину висушили в печі протягом 16 годин при 120°C. потім тверду речовину помістив в 400мл води при кімнатній температурі, перемішували протягом 30 хвилин, нагрівали при температурі 70°C протягом 3 годин і центрифугували (рН водної фази =7) при 3500об./хвил. протягом 20 хвилин. Одержану таким чином тверду речовину висушували протягом 16 годин при 120°C.

Приклад 9: Синтез каталізатора H (Ru/Y70 ацетиленова сажа (SN2A), що містить 5мас.% Ru)

Основу SN2A Y70 на ацетиленовій сажі (10г) спочатку прожарювали протягом 1 години при температурі 500°C. Після прожарювання ацетиленову сажу (10г) помістили в 400мл води та залишили там на 5 хвилин при кімнатній температурі при перемішуванні. рН розчину відрегулювали до рН9 додаванням Na_2CO_3 . Температуру розчину потім підняли до (до 90 °C за 45 хвилин) при перемішуванні. Потім додавали розчин RuCl_3 у воді (близько 20мл для 1,08г RuCl_3) при температурі 90°C протягом 20 хвилин. Суміш залишили на 15 хвилин при

перемішуванні. рН знов відрегулювали до 8/9 додаванням Na_2CO_3 і розчин перемішували протягом 3 годин при 90°C .

Потім суміш охолодили до $40-50^\circ\text{C}$, потім відфільтрували через скляну фриту №4. Отриманий відфільтрований осад потім помістили в 100мл води при температурі $40-50^\circ\text{C}$. Потім піддали чотириразовим фільтрувально-промивним операціям.

Приклад 10: Синтез каталізатора J (Ru/церій (HSA5), що містить 5мас.% Ru)

Основу HSA5 на церії (що продається фірмою Rhodia) (10,2г) спочатку прожарювали протягом 6 годин при температурі 500°C в повітрі. Після прожарювання оксид церію (10,2г) помістили в 100мл води і потім додали розчин безводного Ru (ацетиацетонату)з в ацетоні (близько 100мл для 2г Ru (ацетиацетонату)з) при кімнатній температурі. Суміш залишили на 2 години при кімнатній температурі при перемішуванні, розчин концентрували в роторному випарнику при 45°C , потім висушували протягом 16 годин в печі при температурі 120°C . До сухого відфільтрованого осаду потім додали 41мл 0,1М гідроксиду натрію і розчин нагрівали протягом 3 годин при 95°C при перемішуванні. Коли продукт охолодили до температури $40-50^\circ\text{C}$, його відфільтрували, промили чотириразово при 45°C 100мл води. Тверду речовину сушили протягом 16 годин при 120°C в печі. Потім тверду речовину помістили в 210мл води при кімнатній температурі і нагрівали протягом 3 годин при 70°C . Після охолодження до 45°C тверду речовину відфільтрували, а потім висушили протягом 16 годин при 120°C .

Приклад 11: Синтез каталізатора K (Fe-легований Ru на Y200 ацетиленовій сажі)

Основу SN2A Y200 (10г) прожарили протягом 1 години при температурі 500°C . Ацетиленову сажу (10г) помістили в 400мл води і перемішували протягом 5 хвилин. Суміш поступово нагрівали до температури 90°C (протягом 45 хвилин) і до ацетиленової сажі додавали розчин $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,509г в 50мл води) при температурі 90°C протягом 13 хвилин. рН розчину було доведено до 5,5 додаванням бікарбонату натрію. Розчин витримували протягом 30 хвилин при температурі 90°C при перемішуванні. Після охолодження до 45°C проводили чотириразову послідовну промивку 100мл води при температурі 45°C . Продукт сушили протягом 16 годин при температурі 120°C в печі. Тверду речовину потім помістили в реактор в присутності 400мл води, потім нагріли до температури 90°C і рН відрегулювали до 10 додаванням Na_2CO_3 . Перемішування продовжували протягом 1 години при температурі 90°C . Потім додавали розчин альфа - RuCl_3 у воді (близько 20мл для 1,08г RuCl_3) при температурі 90°C протягом 20 хвилин. Суміш залишили на 3 години при температурі 90°C при перемішуванні. Після охолодження продукту до $40-50^\circ\text{C}$ його відфільтрували, потім промили і послідовно відфільтрували 4 рази поки було досягнуто нейтральне значення рН промивної води. Тверду речовину висушили протягом 16 годин при температурі 120°C в печі.

Приклад 12: Синтез каталізатора L (Co-легований Ru на Y200 ацетиленовій сажі)

Основу SN2A Y200 (10г) прожарили протягом 1 години при температурі 500°C . Ацетиленову сажу (10г) помістили в 400мл води і перемішували протягом 5 хвилин. Суміш поступово нагрівали до температури 90°C (протягом 45 хвилин) і додали бікарбонат натрію до досягнення рН розчину до 10,0. Потім додавали розчин альфа - RuCl_3 у воді (близько 20мл для 1,08г RuCl_3) при температурі 90°C протягом 20 хвилин. Суміш залишили на 1 годину при температурі 90°C при перемішуванні. Потім до реактору додали розчин $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,429г у 20мл води) при температурі 90°C . Розчин витримували 1 годину при температурі 90°C при перемішуванні. Після охолодження до 45°C тверду частину відфільтрували через скляну фриту №4. Відфільтрований осад послідовно чотириразово промили 100мл води при $40-50^\circ\text{C}$ поки було досягнуто нейтральне значення рН промивної води. Тверду речовину висушили протягом 16 годин при температурі 120°C в печі.

Приклади 13-24: Каталітичні результати в ГПОЦГ депероксидації

Каталізатори на основі були протестовані в умовах звичайної депероксидації: 40г оксидату (який походить від самооксидзації циклогексану, 5% ГПОЦГ, [як описано в Патенті FR2087375] були введені у взаємодію з близько 170мг гетерогенного каталізатору протягом декількох годин при температурі 80°C в реакторі, до якого був приєднаний апарат Діна Старка (Dean Stark) (для безперервного видалення води, що утворюється в реакційній суміші). Були використані каталізатори (що містять 5мас.% Ru) з молярним співвідношенням Ru/ГПОЦГ 0,5%. Концентрація осаду ГПОЦГ виміряли потенціометричним зворотнім титруванням (йод/тіосульфат), а концентрацію циклогексанолу (ЦГол) та циклогексанону (ЦГон) заміряли потенціометричним зворотнім титруванням. Результати наведені в таблиці нижче. Ступінь концентрації (СК) означає кількість молей ГПОЦГ, що конвертується в початкову кількість молей ГПОЦГ.

Таблица						
Приклад	Каталізатор. №	Метал	Основа	Час (хвил.)	СК	ЦГон/ ЦГол
Приклад 13	A	Ru	Цирконій	60	97,4	/
Приклад 14	B	Ru	Y200 ацетиленова сажка	50	97,7	0,52
Приклад 15	C	Ru	Y200 ацетиленова сажка	60	97,3	0,55
Приклад 16	D	Ru	Кремнезем	90	97,1	0,52
Приклад 17	E	Ru	Оксид лантану	60	97,7	0,52
Приклад 19	F	Ru	Оксид магнію	270	97,8	0,53
Приклад 20	G	Ru	Оксид магнію	300	95,3	0,53
Приклад 21	H	Ru	Y200 ацетиленова сажка	110	93,5	0,48
Приклад 22	J	Ru	Церій	45	97,9	0,63
Приклад 23	K	Ru/Fe	Y200 ацетиленова сажка	90	95,8	0,48

Приклад 24	L	Ru/Co	Y200 ацетиленова сажа	120	94,5	0,47
------------	---	-------	-----------------------	-----	------	------

5

Формула винаходу

10

1. Спосіб розкладу гідропероксиду циклогексилу в присутності каталізатора до спирту та кетону, який відрізняється тим, що каталізатор містить щонайменше один каталітично активний металевий елемент на основі рутенію, введений в основу, вибрану з групи: вуглецева сажа та оксиди металів, вибрані з церію, лантану, цирконію та магнію.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що основу вибирають з групи, що містить оксиди металів, які мають питому площу поверхні більше ніж $10 \text{ м}^2/\text{г}$, переважно більше ніж $100 \text{ м}^2/\text{г}$, та вуглецеву сажу, що має високу питому площу поверхні.

15

3. Спосіб за пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що каталізатор містить щонайменше один додатковий металічний елемент як легуючий елемент.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що легуючий металевий елемент вибирають з групи, що містить перехідні метали групи 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b та 8.

20

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що легуючий металічний елемент вибирають з групи, що містить рідкісноземельні метали, титан, цирконій, ванадій, ніобій, тантал, хром, молібден, вольфрам, магній, рутеній, залізо, кобальт, нікель, родій, паладій, платину, золото, срібло, мідь, іридій та осмій.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що кількість каталізатора, що виражена як молярне процентне відношення рутенію до кількості молей гідропероксиду, що має бути розкладеним, знаходиться в межах від 0,0001 % до 20 %.

25

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який відрізняється тим, що температура, при якій проходить реакція розкладу, знаходиться в діапазоні температур від 20°C до 200°C .

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який відрізняється тим, що реакція протікає в розчині для гідропероксиду.

9. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що розчинником є вуглеводень, алкан, галогенований вуглеводень або суміш цих розчинників.

30

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що розчинником є вуглеводень, ідентичний тому, який при окисленні дає гідропероксид, що має бути розкладеним.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 8-10, який відрізняється тим, що концентрація гідропероксиду знаходиться в межах від 1 % до 80 % по масі від маси розчину.

35

40

45

50

55

60

65

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 2, 15.02.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 7 4 9 4 5 C 2

U A 7 4 9 4 5 C 2