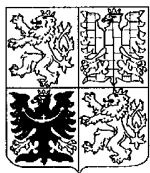


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13.02.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.02.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/00103546**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.10.2001**
(Věstník č. 10/2001)

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 548

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 25/00

C 07 C 51/00

(71) Přihlašovatel:

DEGUSSA-HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT,
Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:

Ostgard Daniel Dr., Kleinostheim, DE;
Sauer Jörg Dr., Gelnhausen, DE;
Freund Andreas Dr., White Plains, NY, US;
Berweiler Monika, Maintal, DE;
Höpp Matthias Dr., Mobile, AL, US;
Vanheertum Rudolf Dr., Kahl, DE;
Girke Walther, Hanau-Grossauheim, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Raneyova měď, způsob její přípravy a použití

(57) Anotace:

Raneyova měď, která je dotována nejméně jedním kovem ze skupiny a/nebo vzácných kovů, se používá jako katalyzátor při dehydrogenaci alkoholů. Způsob její přípravy spočívá v tom, že se slitina měď-hliník aktivuje pomocí vodného roztoku hydroxidu sodného, katalyzátor se promyje, suspenduje ve vodě, k této suspenzi se přidá roztok soli železa nebo roztok soli ušlechtilého kovu, pH roztoku se nastaví na hodnotu 4 až 11 a katalyzátor se z roztoku oddělí a promyje.

Raneyova měď, způsob její přípravy a použití

Oblast techniky

Vynález se týká Raneyovy mědi, způsobu její přípravy a způsobu dehydrogenace alkoholů.

Dosavadní stav techniky

Je známá dehydrogenace diethanolaminu na iminodioctovou kyselinu.

(US 5 689 000, WO 96/01146, WO 92/06949, JP – OS 091 55 195, US 5 292 936, US 5 367 112, CA 212 10 20)

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je Raneyova měď, která se vyznačuje tím, že je dotována nejméně jedním kovem ze skupiny železa a/ nebo ze skupiny ušlechtilých kovů. Dotování lze uskutečnit (provést) nejen přidáváním dotovacího prvku k Raneyově slitině skládající se z mědi a hliníku, nýbrž i impregnací dotovacím prvkem hotově připravené Raneyovy mědi.

Raneyova měď podle vynálezu může obsahovat dotovací prvky v množství od 10 ppm až do 5 % hmotn. Obsah ušlechtilého kovu může činit 10 až 50 000 ppm, výhodně 500 až 50 000 ppm. Dotovací prvky mohou být zvoleny ze skupiny železa jakož i paladia, platiny, zlata, rhenia, stříbra, iridia, ruthenia a/ nebo rhodia.

Raneyova měď podle vynálezu může mít mezo- a makropóry ale žádné mikropóry.

Původně vytvořená slitina může obsahovat více než 50 % mědi, a proto konečný katalyzátor obsahuje větší zbytek hliníku než bylo normálně shledáno za těch samých podmínek aktivace.

Původně vytvořená slitina byla podrobena před aktivací tepelnému zpracování v atmosféře vzduchu za teplot nad 500 °C.

Původně vytvořená slitina může obsahovat více než 50 % mědi a může být podrobena před aktivací v atmosféře vzduchu tepelnému zpracování za teplot nad 500 °C.

Střední velikost částic Raneyovy mědi podle vynálezu činí $35 \pm 30 \mu\text{m}$.

Střední velikost částic Raneyovy mědi podle vynálezu je významná pro použití při oxidačních reakcích respektive při dehydrogenačních reakcích alkoholů.

Známa Raneyova měď tvoří po několikanásobném použití zrna (aglomeráty), čímž se Raneyova měď deaktivuje.

Raneyova měď podle vynálezu, dotovaná železem a/ nebo ušlechtilým kovem se nedeaktivuje nežádoucí tvorbou zrn. Raneyova měď podle vynálezu se nechá výhodně dobře filtrovat.

Raneyova měď podle vynálezu vykazuje vyšší aktivitu při dehydrogenaci ethylenglykolu než Cr/ Raneyova měď podle EP 0 620 209 A1 nebo US 5 292 936.

Raneyova měď podle vynálezu výhodně neobsahuje toxické kovy, jako například chrom.

Další podstatou řešení je způsob výroby Raneyovy mědi, který se vyznačuje tím, že se slitina měď- hliník aktivuje pomocí vodného roztoku louhu sodného, katalyzátor se promyje, suspenduje ve vodě, k této suspenzi se přidá roztok soli železa nebo roztok soli ušlechtilého kovu, pH roztoku se nastaví na hodnotu 4 až 11, katalyzátor se z roztoku oddělí a promyje.

Další podstatou vynálezu je způsob výroby Raneyovy mědi, který se vyznačuje tím, že se dotovací kovy legují dohromady s mědí a hliníkem, hned potom se aktivují pomocí vodného roztoku louhu sodného a pak se katalyzátor promyje.

Další podstatou vynálezu je způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na odpovídající karboxylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, který se vyznačuje tím, že se jako katalyzátor použije Raneyova měď dotovaná železem nebo ušlechtilým kovem.

Způsobu dehydrogenace alkoholů podle vynálezu lze použít k dehydrogenaci glykolů a/ nebo aminoalkoholů. Při tom může být katalyzátor použit ve formě suspenze .

Alkoholy, které lze dehydrogenovat způsobem podle vynálezu, mohou být jedno- nebo vícesytné. Mohou to být včetně polyetherglykolů, alifatické, cyklické nebo aromatické sloučeniny, které reagují se silnou bazí na karboxylát. Přitom je nutné, aby alkohol a výsledný karboxylát byly stabilní v silně bazickém roztoku, a aby alkohol byl alespoň trochu rozpustný ve vodě.

Mezi vhodné primární jednomocné alkoholy lze zahrnout:

Alifatické alkoholy, alkoholy mohou být rozvětvené, s přímým řetězcem, cyklické nebo aromatické, jako například benzylalkohol, přičemž tyto alkoholy mohou být substituovány různými bazicky stabilními skupinami.

Vhodnými alifatickými alkoholy mohou být ethanol, propanol, butanol, pentanol a podobně.

Podle vynálezu mohou být glykoly oxidovány respektive dehydrogenovány na karboxylové kyseliny. Glykoly mohou být například: ethylenglykol, propopylenglykol, 1,3- propandiol, butylenglykol, butandiol –1,4.

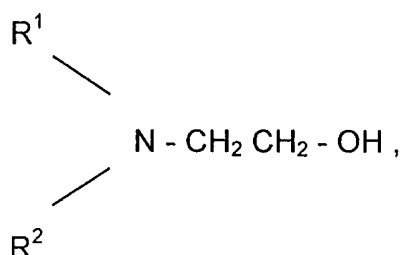
Tak lze například dehydrogenovat ethylenglykol na hydroxyoctovou (monokarboxylovou) kyselinu a následujícím převedením hydroxidem draselným vyrobit dikarboxylovou kyselinu kyselinu šťavelovou.

Aminoalkoholy lze rovněž dehydrogenovat podle vynálezu na Raneyově mědi na odpovídající aminokyselinu. Aminoalkoholy mohou mít 1 až 50 atomů uhlíku.

Tak lze například dehydrogenovat N-methylethanolamin na sarkosin,

THEEDA (tetrahydroxyethylenthylendiamin) na tetrasodnou sůl od EDTA (ethylendiaminⁱⁿtetraacetat), monoethanolamin na glycin, diethanolamin na iminodioctovou kyselinu, 3-amino-1- propanol na beta-alanin, 2-amino-1-butanol na 2-aminomáselnou kyselinu.

Při způsobu provedení vynálezu mohou být způsobem podle vynálezu dehydrogenovány aminoalkoholy obecného vzorce



ve kterém znamenají R^1 a R^2 právě atom vodíku, hydroxyethyl, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, alkylskupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, aminoalkylskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, hydroxyalkylaminoalkylskupinu s 2 až 3 atomy uhlíku jakož i fosfonomethylskupinu.

Aminoalkoholy, které mohou být použity podle vynálezu, jsou známé. Když R^1 a R^2 znamenají stejně atom vodíku, pak aminoalkoholem je diethanolamin.

Pokud R^1 a R^2 jsou hydroxyethyl, pak aminoalkoholem je triethanolamin. Výslednými solemi aminokyselin těchto výchozích aminoalkoholů mohou být soli glycinu, iminodioctové kyseliny, případně nitrilotrioctové kyseliny. Další aminoalkoholy zahrnují N- methylethanolamin, N,N- dimethylethanolamin, N-ethylethanolamin, N- -isopropyl- ethanolamin, N-buthylethanolamin, N-nonylethanolamin, N-(2- aminoethyl) -ethanolamin, N-(3- aminopropyl) ethanolamin, N,N- -diethylethanolamin, N,N- dibutylethanolamin, N-methyldiethanolamin, N-ethyldiethanolamin, N-isopropyl-diethanolamin, N-butyldiethanolamin, N-ethyl, N-(2- aminoethyl) - ethanolamin, N-methyl,N-(3-aminopropyl) ethanolamin, tetra (2-hydroxyethyl) ethylendiamin, a podobně.

Dalšími příklady solí aminokyselin jsou sole N-methylglycinu, N,N-dimethylglycinu, N-ethylglycinu, N-isopropylglycinu, N-butylglycinu, N-nonylglycinu, N- (2-aminoethyl)-glycinu, N-(3-aminopropyl) glycinu, N,N-diethylglycinu, N,N-dibutylglycinu, N-methyl-iminodioctové kyseliny, N-ethyliminodioctové kyseliny, N-isopropyliminodioctové kyseliny, N-butyliminodioctové kyseliny, N-ethyl,N- (2-aminoethyl) glycinu, N-methyl-N- (3-aminopropyl) glycinu, ethylendiamintetraoctové kyseliny, a tak dále.

R^1 nebo R^2 mohou rovněž být fosfonomethylskupina, při čemž výchozí sloučeninou může být N-fosfonomethylethanolamin a výslednou aminokyselinou může být N-fosfonomethylglycin. Pokud je jedno R z R^1 nebo R^2 fosfonomethyl a druhé R je $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, byla by výslednou aminokyselinou N-fosfono-methyliminodioctová kyselina, kterou lze převést známou cestou (způsobem) na N-fosfonomethylglycin. Pokud z R^1 nebo R^2 je jedno R fosfonomethyl a druhé R je alkylskupina, byl by výslednou kyselinou N-alkyl-N-fosfonomethylglycin, který lze dále převést na N-fosfonomethylglycin podle patentového spisu US 5 068 404.

Způsob podle vynálezu lze provádět při teplotě 50 až 250 °C, výhodně 80 až 200 °C, a za tlaku 0,1 až 200 bar (0,001 až 2 MPa), výhodně za normálního tlaku až 50 bar (0,5 MPa). Tlak je potřebný, protože alkoholy mají vysoký tlak páry. Při vypuštění vodíku za příliš nízkého tlaku by byl také vypuštěn alkohol.

Příklady provedení

Příklad 1: (Příprava katalyzátoru podle vynálezu)

Slitina složená z 50 % Cu (měď) / 50 % Al (hliník) se aktivuje vodným roztokem louhu sodného. Příslušný katalyzátor se promývá až do úplného odstranění hlinitanu sodného. Hned potom se přidá k suspenzi promytého katalyzátoru hexachloroplatičitan. Nastaví se hodnota pH a suspenze se dále míchá. Dotovaný katalyzátor se hned pak promyje. Obsah platiny v katalyzátoru je 1 %. Aktivita tohoto katalyzátoru pro dehydrogenaci ethylenglykolu je 299 ml vodíku za hodinu na gram katalyzátoru (viz. Příklad 3).

Příklad 2: (Příprava katalyzátoru podle vynálezu)

Slitina složená z 50 % Cu / 50 % Al se aktivuje vodným roztokem louhu sodného. Příslušný katalyzátor se promývá až do úplného odstranění hlinitanu sodného. Hned potom se přidá k suspenzi promytého katalyzátoru chlorid železitý. Nastaví se hodnota pH a suspenze se dále míchá. Dotovaný katalyzátor se hned pak promyje. Obsah železa v katalyzátoru je 3 %.

Příklad 3

Dehydrogenace ethylenglykolu na glykolat sodný a oxalat (šťavelan) sodný se provádí pomocí aktivovaného měděného katalyzátoru podle příkladu při teplotě 108 °C a za atmosférického tlaku. Nejprve se přidá 70 ml ethylenglykolu k heterogenní suspenzi s 8 g katalyzátoru a 70 ml vodného roztoku louhu sodného. Suspenze se míchá při 400 otáček za min. Reakční rychlost se měří na základě vyvíjeného množství vodíku mezi 30 a 90 minutami od počátku reakce. Výsledky jsou uvedeny jako ml vodíku za hodinu na 1 g katalyzátoru. Aktivita tohoto katalyzátoru pro dehydrogenaci ethylenglykolu je 299 ml vodíku za hodinu na 1 g katalyzátoru.

Příklad 4 (srovnávací)

Slitina složená z 50 % Cu / 50 % Al se aktivuje vodným roztokem louhu sodného. Příslušný katalyzátor se promývá až do úplného odstranění hlinitanu sodného. Aktivita tohoto katalyzátoru při dehydrogenaci ethylenglykolu je 205 ml vodíku za hodinu na 1 g katalyzátoru.

Příklad 5 (srovnávací)

50 % Cu/ 50 % Al slitina se aktivuje vodným roztokem hydroxidu sodného. Příslušný katalyzátor se promývá až do úplného odstranění hlinitanu sodného. K suspenzi promytého katalyzátoru se přidá dusičnan chromu, upraví se hodnota pH, suspenze se dále míchá a dotovaný katalyzátor se ještě jednou promyje. Obsah chromu v katalyzátoru je 2 000 ppm. Aktivita katalyzátoru při dehydrogenaci ethylenglykolu je 253 ml vodíku za hodinu na 1 g katalyzátoru.

Příklad 6 (srovnávací)

Slitina Cu / Al / V (vanad) se aktivuje roztokem louhu sodného. Příslušný katalyzátor se promývá až do úplného odstranění hlinitanu sodného. Obsah vanadu v katalyzátoru činí 1 %. Aktivita katalyzátoru při dehydrogenaci ethylenglykolu je 253 ml vodíku za hodinu na 1 g katalyzátoru.

Příklad 7

Příprava iminodioctové kyseliny na Raneyově mědi s platinou jako katalyzátoru.

Příklad ilustruje převedení (konverzi) diethanolaminu (DEA) na sodnou sůl iminodioctové kyseliny (IDA) na Raneyově mědi dotované platinou jako katalyzátoru.

Pokusy byly provedeny v autoklávu o objemu 2 l (firmy Buchi). Autokláv je opatřen zaplyňovací trubicí, která je standardně provozována při 500 min^{-1} . Autokláv je opatřen dvojitým pláštěm. Teplota v autoklávu se nastavuje pomocí olejového termostatu.

Do autoklávu byla předložena následující sestava:

318,8 g diethanolaminu (3 mol)

508 g vodného roztoku louhu sodného (50 % hmotn., 6,3 mol NaOH)

64 g katalyzátoru podle vynálezu: 1 % Pt na Raneyově mědi, uloženého pod vodou

370 g H_2O , ultrazvukem plynu zbavená.

Autokláv byl natlakován dusíkem na 10 bar (0,1 MPa) a reakční teplota nastavena ($T_R = 160^\circ\text{C}$). Po rozběhnutí (naskočení) reakce byl vznikající vodík vypouštěn, při čemž uvolněné množství bylo stanoveno (určeno) suchým plynoměrem. Reakce byla po určité době 5 h přerušena a autokláv byl ochlazen. Produkty reakce byly propláchnuty vodou zbavenou plynu z autoklávu, katalyzátor byl odfiltrován a produkty dehydrogenace byly analysovány iontovým chromatografickým dělením.

Použité katalyzátory – jak jsou popsány v tabulce 1- lze několikanásobně recyklovat bez zmíněné ztráty aktivity.

Tabulka 1 Převedení (konverze) diethanolaminu na Raneyově mědi dotované Pt

Počet sestav s katalyzátorem	Výtěžek IDA / mol % /
1	94,3
2	92,5
3	98,6
4	96,8
5	95,0
6	94,7
7	90,9
8	91,8
9	93,4
10	95,8
11	97,7
12	93,5
13	95,7
14	92,6
15	90,0
16	n.p.
17	n.p.
18	95,2

n.p. nebylo pozorováno

Příklad 8

Příprava iminodioctové kyseliny na Raneyově mědi se železem jako katalyzátoru.

Do 2l autoklávu byla vloženy následující sestava :

318,8 g ethanolaminu (3 mol)

508 g vodného roztoku NaOH (50 % hmotn., 6,3 mol NaOH)

64 g katalyzátoru podle vynálezu : 3 % Fe na Raneyově mědi, uchovávaný pod vodou

370 g H₂O, ultrazvukem zbavená plynu.

Pokus byl proveden analogicky jako v příkladu 5. Při tom byly zapsány do tabulky 2 dosáhnuté výtěžky, deaktivace katalyzátoru po jeho několikanásobném použití také nebyla pozorována.

Tabulka 2 Převedení (konverze) diethanolaminu na Raneyově mědi dotované Fe

Počet sestav s katalyzátorem	Výtěžek IDA / mol % /
1	95,3
2	99,1
3	99,0
4	n.p.
5	n.p.
6	91,9
7	n.p.
8	n.p.
9	n.p.
10	93,7
11	n.p.
12	n.p.
13	n.p.
14	94,0

Srovnávací příklad

Příprava iminodioxetové kyseliny na Raneyově mědi bez dotovacích prvků.

Čistá Raneyova měď (Degussa- katalyzátor BFX 3113W) se vystaví stejným podmínkám jako v příkladu 5. Raneyova měď vykazuje již po málo použitích zřetelnou deaktivaci. (Tabulka 3)

Tabulka 3 Převedení (konverze) diethanolaminu na Raneyově mědi

Počet sestav s katalyzátorem	Výtěžek IDA / mol % /
1	91,6
2	82,8
3	68,3
4	51,3

Příklad 8

Příprava glycinu na katalyzátoru Raneyova měď s platinou.

Do 2l autoklávu byla předložena následující sestava:

307 g monoethanolaminu (5 mol)

420 g vodného roztoku NaOH (50 % hmotn., 5,25 mol NaOH)

64 g katalyzátoru podle vynálezu : 1 % Pt na Raneyově mědi, uchované pod vodou

400 g H₂O, ultrazvukem zbavené plynu.

Pokus byl proveden analogicky jako v příkladu 5. Přitom byly do tabulky 4 zaznamenány docílené výtěžky. Deaktivace katalyzátoru po několikanásobném použití také nebyla pozorována.

Tabulka 4 Převedení (konverze) monoethanolaminu na Raneyově mědi s platinou

Počet sestav s katalyzátorem	Výtěžek glycinu / mol % /
1	98,5
2	97,5
3	n.p.
4	n.p.
5	98.1

Příklad 9 (15)

Příprava β -alaninu na katalyzátoru Raneyova měď s platinou.

Do 2l autoklávu byla předložena následující sestava:

380 g 3-amino-1-propanol (5 mol)

422 g vodného roztoku NaOH (50 % hmotn., 5,25 mol NaOH)

64 g katalyzátoru podle vynálezu : 1 % Pt na Raneyově mědi, uchované pod vodou

250 g H₂O, ultrazvukem zbavené plynu.

Pokus byl proveden analogicky jako v příkladu 5. Při tom byly do tabulky 5 zaznamenány docílené výtěžky. Deaktivace katalyzátoru po několikanásobném použití také nebyla pozorována.

Tabulka 5 Převedení (konverze) 3-amino-1-propanolu na Raneyově mědi s Pt

Počet sestav s katalyzátorem	Výtěžek β -alaninu / mol % /
1	98,2
2	98,5
3	n.p.
4	n.p.
5	98,3

Příklad 10

Příprava 2-aminomáselné kyseliny na katalyzátoru Raneyova měď s platinou.

Do 2l autoklávu byla předložena následující sestava :

460 g 2-amino-1-butanolu (5 mol)

392 g vodného roztoku NaOH (50 % hmotn., 5,25 mol NaOH)

64 g katalyzátoru podle vynálezu : 1 % Pt na Raneyově mědi, uchované pod vodou

140 g H₂O, ultrazvukem zbavené plynu.

Pokus byl proveden analogicky jako v příkladu 5. Při tom byly do tabulky 6 zaznamenány docílené výtěžky. Deaktivace katalyzátoru po několikanásobném použití také nebyla pozorována.

Tabulka 6 Převedení 2-amino-1-butanolu na Raneyově mědi s platinou

Počet sestav s katalyzátorem	Výtěžek 2-amino-1-másečné kyseliny / mol % /
1	99,2
2	98,1
3	n.b.
4	n.b.
5	98,9

Obrázek 1 ukazuje výhodu katalyzátoru podle vynálezu na příkladu dehydrogenace respektive převedení (konverze) diethanolaminu na iminodioctovou kyselinu.

Průmyslová využitelnost

Katalyzátor podle vynálezu vykazuje zřetelně vyšší životnost než Raneyův katalyzátor bez dotovacího prvku.

15.02.01

PV 2001 - 548

- 14 -

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Raneyova měď vyznačující se tím, že je dotována nejméně jedním kovem ze skupiny železa a/ nebo ušlechtilých kovů.
2. Způsob přípravy Raneyovy mědi podle nároku 1 vyznačující se tím, že se slitina měď-hliník aktivuje pomocí vodného roztoku louhu sodného, katalyzátor se promyje, suspenduje ve vodě, k této suspenzi se přidá roztok soli železa nebo roztok soli ušlechtilého kovu, pH roztoku se nastaví na hodnotu 4 až 11, katalyzátor se z roztoku oddělí a promyje.
3. Způsob přípravy Raneyovy mědi podle nároku 1 vyznačující se tím, že se leguje dotovací kov dohromady (společně) s mědí a hliníkem a pomocí vodného roztoku louhu sodného se aktivuje a pak se katalyzátor promyje.
4. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů vyznačující se tím, že se použije jako katalyzátor Raneyova měď podle nároku 1.
5. Katalyzátor Raneyova měď podle nároku 2, ve kterém je dotovacím prvkem rhenium, paladium, platina, stříbro, zlato, rhodium, iridium, ruthenium, železo jak samostatně tak jako směs.
6. Katalyzátor Raneyova měď podle nároku 3, ve kterém je dotovacím prvkem rhenium, paladium, platina, stříbro, zlato, rhodium, iridium, ruthenium, železo jak samostatně tak jako směs.
7. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor podle nároku 2.
8. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 3.

9. Katalyzátor Raneyova měď, u kterého obsahuje původní slitina více než 50 % mědi, a proto konečný katalyzátor obsahuje více zbytkového hliníku než se normálně shledá za těch samých podmínek aktivace.
10. Katalyzátor Raneyova měď podle nároku 1 vyznačující se tím, že původní slitina obsahuje více než 50 % mědi, a proto konečný katalyzátor obsahuje více zbytkového hliníku než se normálně shledá za těch samých podmínek aktivace.
11. Katalyzátor Raneyova měď podle nároku 2, u kterého obsahuje původní slitina více než 50 % mědi, a proto konečný katalyzátor obsahuje více zbytkového hliníku než se normálně shledá za těch samých podmínek aktivace.
12. Katalyzátor Raneyova měď podle nároku 3, u kterého obsahuje původní slitina více než 50 % mědi, a proto konečný katalyzátor obsahuje více zbytkového hliníku než se normálně shledá za těch samých podmínek aktivace.
13. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 9.
14. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 10.
15. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 11.
16. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 12.
17. Katalyzátor Raneyova měď, u kterého se původní slitina v atmosféře vzduchu za

teploty vyšší než 500 °C před aktivací kalcinuje.

18. Katalyzátor Raneyova měď podle nároku 1, u kterého se původní slitina v atmosféře vzduchu za teploty vyšší než 500 °C před aktivací kalcinuje.
19. Katalyzátor Raneyova měď podle nároku 2, u kterého se původní slitina v atmosféře vzduchu za teploty vyšší než 500 °C před aktivací kalcinuje.
20. Katalyzátor Raneyova měď podle nároku 3, u kterého se původní slitina v atmosféře vzduchu za teploty vyšší než 500 °C před aktivací kalcinuje.
21. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 17.
22. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 18.
23. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 19.
24. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor Raneyova měď podle nároku 20.
25. Katalyzátor Raneyova měď, u kterého obsahuje původní slitina více než 50 % mědi a který se kalcinuje za teploty nad 500 °C v

atmosféře vzduchu.

26. Katalyzátor Raneyova měď podle nároků 1 až 3 a 5 až 6, při čemž obsahuje původní slitina více než 50 % mědi a který se kalcinuje za teploty nad 500 °C v atmosféře vzduchu.
27. Způsob katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor podle nároku 25.
28. Proces katalytické dehydrogenace alkoholů na jejich odpovídající karbonylové sloučeniny a karboxylové kyseliny, při němž se použije katalyzátor podle nároku 26.

P veden  diethanolaminu na iminodiocetovou kyselinu

Reak n  podm inky: $T_R = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{\text{DEA}}/n_{\text{NaOH}} = 2,1$, $m_{\text{KAT}}/m_{\text{DEA}} = 0,1$, $t_R = 5\text{ h}$

