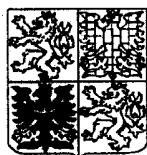


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 134

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1993 - 2004

(22) Přihlášeno: 19.03.1992

(30) Právo přednosti:
25.03.1991 NL 1991/9100521

(40) Zveřejněno: 13.04.1994
(Věstník č. 4/1994)

(47) Uděleno: 28.02.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.05.2001
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: PCT/NL92/00053

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 92/16487

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 C 45/53
C 07 C 29/132
C 07 C 45/33
C 07 C 29/50
C 07 C 27/12
B 01 J 31/02

(73) Majitel patentu:

DSM N. V., Heerlen, NL;

(72) Původce vynálezu:

Hoogendoorn Peter, Sittard, NL;
Janssen Ludovicus Hubertus Wilhelmus, Geleen, NL;
Kragten Ubaldus Franciscus, Beek, NL;
Baur Henricus Anna Christiaan, Herten, NL;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr. advokát, Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název vynálezu:

Způsob přípravy alkanonu a/nebo alkanolu

(57) Anotace:

Způsob přípravy alkanonu a/nebo alkanolu rozkladem alkylhydroperoxidu, který je obsažen v rozpouštědle, v přítomnosti kovové sloučeniny uložené na nosičovém materiálu, přičemž se použije nosičový materiál obecného vzorce $-R^1-Y-R^2$, ve které R^1 znamená alkandiylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkarylovou skupinu, všechny obsahující 1 až 18 atomů uhlíku; Y je síra nebo skupina NR^3 , R^2 a R^3 představují nezávisle vodík, C_1-C_{12} alkylovou skupinu nebo $-R^4-Z-R^5$, ve kterém R^4 znamená C_2-C_{12} alkandiylovou skupinu, Z znamená skupinu NR^6 nebo síru, R^5 a R^6 představují nezávisle vodík nebo C_1-C_6 alkylovou skupinu, přičemž R^1 může obsahovat etherové kyslíkové atomy a R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 mohou nezávisle být přerušeny jedním nebo dvěma etherovými kyslíkovými atomy, nebo být substituovány hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami.

CZ 288134 B6

Způsob přípravy alkanonu a/nebo alkanolu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu přípravy alkanonu a/nebo alkanolu oxidací alkanu obsahujícího 3 až 30 atomů uhlíku za použití kyslíku, přičemž vzniká alkylhydroperoxid, a potom následuje rozklad takto získaného alkylhydroperoxidu v přítomnosti kovové sloučeniny uložené na nosičovém materiálu.

10

Konkrétně je možno uvést, že se vynález týká způsobu přípravy alkanové směsi obsahující alkanon a/nebo alkanol v prostředí rozpouštědla rozkladem alkylhydroperoxidu, který je obsažen ve směsi obsahující alkylhydroperoxid a rozpouštědlo, v přítomnosti kovové sloučeniny uložené na nosičovém materiálu.

15

Dosavadní stav techniky

Podobný typ uvedeného postupu je popsán v evropském patentu EP-A-367 326. Podle tohoto patentu EP-A-367 326 je možno cyklohexanhydroperoxid, který se získá oxidací vzduchem, převést ve vysokém výtěžku na odpovídající keton (neboli keton K) a alkohol (neboli alkanol A). V publikacích podle dosavadního stavu techniky je oxidaci alkanů věnována velká pozornost, přičemž v tomto směru je možno například uvést oxidaci cykloalkanů, zejména cyklohexanu, při nichž vzniká odpovídající alkanol a/nebo alkanon. Při provádění tohoto postupu je třeba rozlišovat dva provozní stupně. Především zde dochází ke konverzi alkanu na směs v podstatě obsahující odpovídající alkylhydroperoxid, přičemž potom následuje konverze (neboli rozklad) takto získaného alkylhydroperoxidu na směs K/A. Kromě přímé konverze uvedeného alkylhydroperoxidu tento alkylhydroperoxid ve druhém stupni velice často rovněž vstupuje do reakce s podstatným množstvím zbývajících alkanu, což se zase projeví v tvorbě ketonu a alkanolu (K a A). V některých případech tato forma zapojení alkanu do procesu má zásadní význam pro celkovou úroveň konverze alkanu a s tím související výtěžek směsi K/A.

Hlavní rozdíl mezi oxidačním stupněm a stupněm, ve kterém se provádí rozklad, spočívá v tom, že tento stupeň, ve kterém se provádí rozklad, probíhá při nižší teplotě. Tento teplotní rozdíl je přinejmenším 20 °C, ve výhodném provedení je přinejmenším 40 °C. Důvod proč existuje tento teplotní rozdíl spočívá v tom, že při provádění oxidace, která probíhá v podstatě bez použití katalyzátoru, je třeba k udržení přijatelné reakční rychlosti udržovat relativně vysokou teplotu, přičemž za těchto podmínek se tvoří relativně malé množství vedlejších produktů. Stupeň, ve kterém se provádí rozklad a ve kterém se používá značné množství katalyzátoru, by v případě, že by byl prováděn při příliš vysokých teplotách, mohl vést k tvorbě neúměrně velkého množství nežádoucích vedlejších produktů.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky bylo k provádění reakcí výše uvedeného typu navrženo mnoho katalytických systémů. Například je možno v tomto směru uvést dokument GB-A-1 212 824, ve kterém se popisuje homogenní katalytická redukce alkylhydroperoxidů.

Homogenní katalýza se používá k rozkladu alkylhydroperoxidů v průmyslovém měřítku i přesto, že při tomto postupu dochází ke vzniku poněkud velkého množství odpadního katalyzátoru, který je nutno odvádět z procesu. K odstranění tohoto problému, týkajícího se tvorby odpadního podílu katalyzátoru, bylo v patentu Spojených států amerických č. US-A-2 851 496 navrženo absorbování použitého katalyzátoru na nosičovém materiálu. Při použití tohoto řešení bylo ale zjištěno, že se aktivita tohoto katalyzátoru v průběhu časového intervalu jeho používání zhoršuje. Na rozdíl od tohoto řešení se v evropském patentu EP-A-367 326 navrhuje katalytický systém, který je aktivní po dlouhý časový interval. V tomto evropském patentu EP-A-367 326 se popisuje

je komplexní sloučenina kobaltu a porfyrinu, přičemž tento porfyrinový komplex je spojen s nosičovým materiálem kovalentní vazbou.

5 Podstata vynálezu

Podle uvedeného vynálezu byl vyvinut způsob rozkladu alkylhydroperoxidů za použití katalyzátoru, který si uchovává svoji aktivitu po dlouhý časový interval.

10 Vynález se týká způsobu přípravy směsi obsahující alkanon a/nebo alkohol v prostředí rozpouštědla rozkladem alkylhydroperoxidu, který je obsažen ve směsi obsahující alkylhydroperoxid a rozpouštědlo, v přítomnosti kovové sloučeniny uložené na nosičovém materiálu, přičemž tento nosičový materiál obsahuje alifatické nebo aromatické aminové skupiny nebo sulfidové skupiny.

15 Podstata postupu přípravy alkanonu a/nebo alkanolu rozkladem alkylhydroperoxidu, který je obsažen v rozpouštědle, v přítomnosti kovové sloučeniny uložené na nosičovém materiálu, podle předmětného vynálezu spočívá v tom, že se použije nosičový materiál, který obsahuje alifatické nebo aromatické aminové skupiny nebo sulfidové skupiny obecného vzorce:

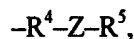


ve kterém

25 R^1 znamená alkandiylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, arylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku nebo alkylrylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku,

Y je síra nebo skupina NR^3 ,

30 R^2 a R^3 představuje nezávisle vodík, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo skupinu vzorce



ve kterém znamená:

35 R^4 alkandiylovou skupinu obsahující 2 až 12 atomů uhlíku,

Z znamená skupinu NR^6 nebo síru,

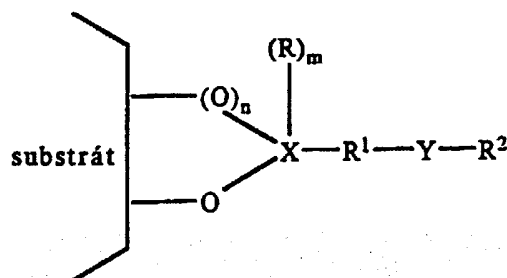
40 R^5 a R^6 představují nezávisle vodík nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, přičemž

R^1 může obsahovat etherové kyslíkové atomy, a

45 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 mohou nezávisle být přerušeny jedním nebo dvěma etherovými kyslíkovými atomy, nebo substituovány hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami.

Ve výhodném provedení podle vynálezu uvedený nosičový materiál obsahuje skupiny strukturního vzorce:

50



ve kterém znamená:

5 substrát oxid křemičitý, oxid hlinitý nebo titaničitan,

$\underline{n}$ je 0, 1 nebo 2,

$\underline{m}$ je 0, 1 nebo 2, přičemž

10

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

X představuje křemík, titan nebo zirkonium a

15 R znamená vodík nebo alkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku,

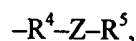
R^1 znamená alkandiylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, arylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku nebo alkylrylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku,

20

Y je síra nebo skupina NR^3 ,

R^2 a R^3 představují nezávisle vodík, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo skupina vzorce

25



ve kterém znamená:

30 R^4 alkandiylovou skupinu obsahující 2 až 12 atomů uhlíku,

Z znamená skupinu NR^6 nebo síru,

R^5 a R^6 představují nezávisle vodík nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, přičemž

35

R^1 může obsahovat etherové kyslíkové atomy, a

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 mohou nezávisle být přerušeny jedním nebo dvěma etherovými kyslíkovými atomy, nebo substituovány hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami.

40

Uvedeným substrátem je ve výhodném provedení podle vynálezu oxid křemičitý.

Ve výhodném provedení je nosičovém materiálu X představuje křemík, substrát R^1 představuje alkandiylovou skupinu obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, Y znamená skupinu NR^3 a případně

45

Z znamená skupinu NR^6 . Podle dalšího výhodného provedení je substituentem R^2 vodík nebo $\text{R}^4\text{-NH}_2$, ve kterém R^4 znamená alkandiylovou skupinu obsahující 2 až 3 atomy uhlíku.

Podle dalšího výhodného provedení je substituentem R^3 je atom vodíku.

5

Ve výhodném provedení podle vynálezu je použito kovovou sloučeninou je komplex nebo sůl kovu vybraného ze čtvrté periody I.B, IV.B, V.B, VI.B, VII.B nebo VIII. skupiny periodického systému. Výhodně tato použitá kovová sloučenina obsahuje komplex nebo sůl kovu ze skupiny zahrnující kobalt, chróm, vanad, molybden, ruthenium, titan, mangan, železo a směsi těchto kovů.

10

Podle dalšího výhodného provedení podle vynálezu se použije kovová sloučenina komplexovaná s nosičovým materiálem obsahujícím aminové skupiny nebo sulfidové skupiny, jak jsou definované výše, kterou je kovová sůl nebo komplex rozpustné v dispergační látce použité k dispergování nosičového materiálu.

15

Při provádění postupu podle vynálezu se výhodně použije alkylhydroperoxid připravený oxidací alkanu obsahujícího 3 až 30 atomů uhlíku za použití kyslíku.

20

Při provádění postupu podle vynálezu se tedy připraví alkanonu a/nebo alkanolu oxidací alkanu obsahujícího 3 až 30 atomů uhlíku za použití kyslíku, při které vzniká alkylhydroperoxid a tento alkylhydroperoxid se potom rozkládá v přítomnosti kovové sloučeniny uložené na nosičovém materiálu, přičemž při tomto postupu se použije nosičový materiál obsahující alifatické nebo aromatické aminové skupiny nebo sulfidové skupiny, který byl definován výše.

25

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu má výše uvedený substrát na svém povrchu skupiny reagující s organokřemičitou sloučeninou, s organotitanovou sloučeninou nebo s jinou organokovovou sloučeninou. Zejména vhodné jsou v tomto směru hydroxylové skupiny. Prostřednictvím například sloučeniny křemíku je potom například aminoalkylová sloučenina vázána na substrát pomocí kovalentní vazby. Tímto použitým substrátem může být například oxid křemičitý, zeolit, směs oxidu hlinitého a oxidu křemičitého (silika a alumina) nebo oxid titaničitý.

30

Pokud se týče uvedeného substrátu potom je velice výhodné, jestliže X představuje například křemík, titan nebo zirkonium, přičemž nejvýhodnější je použít křemík.

35

Substituentem R je v tomto substrátu ve výhodném provedení methoxyskupina, ethoxyskupina, methylová skupina, ethylová skupina isopropoxyskupina, n-propoxyskupina, propylová skupina nebo butoxyskupina.

40

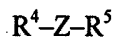
Substituentem R^1 je například alkylový zbytek, jako je například ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina 1-methylpropylová skupina nebo 2-methylpropylová skupina, pentylová skupina, cyklopentylová skupina, n-hexylová skupina, 2-methylpentylová skupina, cyklohexylová skupina, oktylová skupina, benzylová skupina, fenylová skupina nebo 2,2-difenypropylová skupina. Ve výhodném provedení se používá alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, zejména ethylová skupina nebo propylová skupina, neboť tyto látky jsou běžně na trhu dostupné. Tento substituent R^1 může dále obsahovat inertní heteroskupiny, jako jsou například etherové kyslíkové atomy.

45

V uvedeném substrátu je dále velice vhodné, jestliže Y představuje síru nebo dusík. Ve výhodném provedení představuje Y dusík. Uvedenými sulfidovými nebo aminovými skupinami mohou být primární, sekundární nebo v případě aminu rovněž terciární skupiny, pokud jsou k dispozici valenční vazby pro vytvoření vhodné koordinační skupiny s kovem vybraným z I.B, IV.B, V.B, VI.B, VII.B a VIII. skupiny periodického systému. V případě sekundární sulfidové skupiny nebo aminové skupiny nebo terciární aminové skupiny jsou substituenty R^2 a R^3 na sobě nezávislé,

55

příčemž těmito skupinami mohou být například methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, i-propylová skupina, butylová skupina, 2-methylpropylová skupina, t-butylová skupina, hexylová skupina, oktylová skupina, nebo například 2-aminoethylová skupina, 2-sulfidoethylová skupina nebo 3-aminopropylová skupina. Ve výhodném provedení podle
 5 vynálezu R^2 představuje (což rovněž platí pro substituent R^3) vodík, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo skupinu

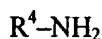


10 ve které:

R^4 znamená alkylovou skupinu obsahující 2 až 8 atomů uhlíku a

Z představuje skupinu NR^6 nebo síru, a

15 R^5 a R^6 nezávisle na sobě představují vodík nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku. Substituentem R^2 je zejména vodík nebo skupina



20 ve které R^4 představuje alkylovou skupinu obsahující 2 až 3 atomy uhlíku.

Uvedeným nosičovým materiálem, který obsahuje aminovou skupinu nebo sulfidovou skupinu může být rovněž slabá bazická iontovýmenná látka, jako je například polystyren (zesítěný s divinylbenzenem), který obsahuje skupiny $-NR_2$ (kde R znamená vodík, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu) nebo pryskyřice obsahující $S-R$ skupinu.

Uvedeným kovovým komplexem nebo kovovou solí je ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu komplexní sloučenina nebo sůl kovu vybraného ze čtvrté periody I.B, IV.B, V.B, VI.B, VII.B nebo VIII. skupiny periodického systému prvků. Jako příklad velice vhodných kovů pro
 30 výše uvedené účely je možno uvést kobalt, chróm, vanad, molybden, ruthenium, mangan, titan a železo, zejména jsou výhodné kobalt, chróm, vanad, molybden a železo. Z výše uvedeného vyplývá, že ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu obsahuje použitá kovová sloučenina komplex nebo sůl kovu z výše uvedené skupiny. Je samozřejmé, že je rovněž možno pro
 35 dané účely použít směsi kovů. Pokud se týče odkazu na periodický systém, potom se míní první stránka *Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition (1989–1990)*, citace použita podle „CAS version“.

Tento katalyzátor je jako takový znám, přičemž byl použit například pro oxidaci cyklohexanu, jak je uvedeno v *J. Org. Chem. Vol. 56 (1991), str. 1981–1983*. Ovšem tato oxidační reakce je
 40 zcela odlišná od reakce, při které probíhá rozklad alkylhydroperoxidu. Kromě toho je třeba poznamenat, že použití katalyzátoru podle uvedeného vynálezu se jeví jako velice výhodné z toho hlediska, že je tento katalyzátor zcela neočekávatelně mnohem více stabilní, než heterogenní katalyzátory podle dosavadního stavu techniky.

45 Výše uvedený katalyzátor je možno připravit impregnováním nosičového materiálu, který obsahuje alifatické nebo aromatické aminové nebo sulfidové skupiny, sloučeninou kovu, přičemž u této kovové sloučeniny má přinejmenším část ligandů slabší vazbu s kovem než aminové nebo sulfidové skupiny. Kovový ion tímto způsobem vytváří komplexní vazby s aminovými a/nebo
 50 sulfidovými skupinami přítomnými v nosičovém materiálu, čímž zcela neočekávatelně vzniká stabilní katalyzátor. Tato stabilita uvedeného katalyzátoru je zcela neočekávatelná z toho důvodu, že například v případě komplexu na bázi porfyrinu a kobaltu na nosičovém materiálu bylo zjištěno, že není v případě delších časových intervalů stabilní. Uvedenou kovovou sloučeninou je ve výhodném provedení kovová sůl nebo kovový komplex rozpustný například v alkoholu nebo
 55 ve vodě, takže uvedený nosičový materiál je možno snadno impregnovat.

Uvedeným nosičovým materiálem obsahujícím alifatické nebo aromatické amidové skupiny nebo sulfidové skupiny je běžně obchodně dostupný materiál nebo je možno tento materiál snadno synteticky připravit dispergováním substrátu, jako je například oxid křemičitý nebo kombinace
 5 oxid hlinitý-zeolit, v organické kapalině, jako je například methanol, ethanol, tetrahydrofuran (THF), dioxan, dimethylsulfoxid (DMSO), toluen, cyklohexanol nebo aceton. K této disperzi se potom přidá organofunkční silan nebo titaničitan. Uvedeným použitým silanem může být například

- 10 3-aminopropyltrimethoxysilan,
 N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan,
 3-aminopropyl-tris(2-methoxypropyltrimethoxysilan),
 N-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan,
 N-aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan,
- 15 3-merkaptopropyltrimethoxysilan,
 3-merkaptopropyltriethoxysilan,
 3-merkaptopropylmethyldimethoxysilan,
 a p-aminofenyltriethoxysilan.

20 Uvedeným použitým titaničitanem může být například neoalkoxytri(m-aminofenyl)titaničitan.

Tato organokřemičitá nebo titaničitá sloučenina obvykle reaguje se substrátem v intervalu v rozmezí od 10 do 300 minut a při teplotě pohybující se v rozmezí od 0 °C do 150 °C. Každý pracovník pracující v daném oboru může velice snadno určit optimální podmínky pro každý
 25 jednotlivý konkrétní případ. Získaný produkt je možno odfiltrovat, promýt a v případě potřeby rovněž usušit. Tento produkt je možno rovněž bez dalšího přečišťování dále použít pro další zpracovávání.

K takto získanému nosičovému materiálu obsahujícímu alifatické nebo aromatické aminové skupiny nebo sulfidové skupiny se potom přidá kovová sloučenina. Z tohoto důvodu se ve výhodném provedení podle vynálezu nosičový materiál disperguje v činidle, ve kterém je uvedená kovová sloučenina rozpustná. Takto vytvořená směs se ve výhodném provedení promíchá. Rovněž je velice dobře uskutečnitelné provést tento postup v pevném loži. Komplexa-
 30 ce kovu na nosičový materiál obsahující aminové nebo sulfidové skupiny obvykle probíhá po dobu 10 až 300 minut a provádí se při teplotě v rozmezí od 0 °C do 100 °C, ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu při teplotě v rozmezí od 20 °C do 50 °C. Teplota a tlak nepředstavují při provádění tohoto postupu kritické veličiny, takže z praktických důvodů je možno tyto hodnoty zvolit bez jakéhokoliv omezování.

40 Směs obsahující alkylhydroperoxid v rozpouštědle se ve výhodném provedení podle vynálezu získá oxidací alkanu obsahujícího 3 až 30 atomů uhlíku za použití kyslíku jako oxidačního činidla.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se oxidace alkanu provádí v kapalně fázi
 45 běžným způsobem známým z dosavadního stavu techniky, například vzduchem, čistým kyslíkem nebo směsí kyslíku a inertního plynu, při teplotě v rozmezí od 120 °C do 200 °C, zejména při teplotě v rozmezí od 140 °C do 180 °C, po dobu například 0,1 hodiny až 24 hodin, ve výhodném provedení po dobu v rozmezí od 0,5 hodiny do 24 hodin. Při provádění tohoto postupu se například 1 až 50 % alkanu převede na požadovaný produkt, přičemž toto množství může být
 50 rovněž v rozsahu od 1 do 25 %. Tlak při provádění tohoto oxidačního procesu nepředstavuje kritickou veličinu, přičemž ve většině případů se tato hodnota tlaku pohybuje v rozmezí od 0,4 do 5 MPa.

Oxidace alkanu se ve výhodném provedení podle vynálezu provádí v nepřítomnosti látek, které promotují rozklad vznikajícího alkyldydroperoxidu, jako je například sloučeniny přechodných kovů, což je také důvod proč se při provádění této reakce dává přednost použití reaktoru s vnitřními stěnami zhotovenými z inertního materiálu, jako jsou například vnitřní stěny zhotovené z pasivované oceli, hliníku, skla, smaltu a podobných jiných materiálů. Jestliže je třeba v této fázi použít oxidačního katalyzátoru, potom množství přechodného kovu musí být ve výhodném provedení velice malé, například v rozmezí od 1 do 10 dílů hmotnostních na milion dílů. Jako oxidačního katalyzátoru je možno například použít sloučenin kobaltu, chrómu, manganu, železa, niklu, mědi nebo směsí těchto látek. Rovněž jsou pro tyto účely vhodné nanesené organokovové komplexy popisované v předchozím textu.

Předtím, než se provede rozklad hydroperoxidu v oxidační směsi, je možno v případě potřeby tuto oxidační směs zpracovat, například vodou nebo vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo uhličitanu alkalického kovu, což se provádí za účelem odstranění a/nebo neutralizování kyselin, které vzniknou při této oxidaci, například na hodnotu pH vodné fáze v rozmezí od 8 do 13.

Směs obsahující alkyldydroperoxid je možno popřípadě zkoncentrovat odpařením určitého podílu nebo veškerého podílu alkanu, přičemž tento alkan je možno popřípadě nahradit jiným rozpouštědlem, jako je například alkohol. Ovšem ve výhodném provedení postupu podle vynálezu zůstává tento alkyldhydroperoxid rozpuštěn v odpovídajícím alkanu, ze kterého vzniká Tato reakční směs může dále obsahovat určitý podíl alkanolu a alkanonu.

Rozklad uvedeného alkyldhydroperoxidu obsaženého v oxidační směsi se podle uvedeného vynálezu provádí za pomoci kovových komplexů nanesených na substrát. Tento katalyzátor pro rozklad je možno použít několika různými způsoby. K provedení požadované konverze alkyldhydroperoxidu je možno tento katalyzátor použít ve stavu v jakém je uložený na nosičovém materiálu, v suspenzních reaktorech nebo například ve formě náplňových loží. Reakční teplo uvolněné během provádění tohoto rozkladu je nutno odpovídajícím způsobem odvést a zajistit odpovídajícím způsobem kontrolu provozní teploty při tomto procesu. Toto je možno účinným způsobem zajistit při provádění postupu v suspenzních reaktorech. Během provádění tohoto rozkladu je možno potom požadovanou teplotu udržovat například refluxním ochlazováním, při kterém se odvádí přinejmenším část tepla. V tomto případě není zapotřebí žádné recirkulace odpařených produktů, což má mírný příznivý vliv na výtěžek požadovaného produktu. V tomto případě odpovídá množství použitého uloženého komplexu obsahu kovu například v rozmezí od 5 do 250 ppm vztaženo na množství oxidační směsi. Ve výhodném provedení je množství tohoto kovu vztažené na oxidační směs větší než 10 ppm. Výhodně se používá množství kovu menšího než 150 ppm.

Tento postup je možno rovněž provádět ve výhodném provedení v reaktoru s pevným ložem, neboť v tomto provedení je možno dosáhnout relativně vysokých koncentrací katalyzátoru. Tato varianta je zejména výhodná v případě použití hydroperoxidových směsí, které mají relativně nízkou koncentraci.

Během provádění rozkladu se teplota obvykle pohybuje v rozmezí od 25 do 200 °C, ve výhodném provedení v rozmezí od 50 do 120 °C. Tato teplota je ve výhodném provedení přinejmenším o 20 °C nižší než teplota použitá v oxidačním stupni, zejména výhodně je tato teplota přinejmenším o 40 °C nižší než je teplota v oxidačním stupni. Při provádění uvedeného rozkladu je zvolená hodnota tlaku obvykle mírně nižší než při oxidaci. Ve výhodném provedení se tento rozklad provádí v přítomnosti kyslíku. Přítomnost kyslíku zlepšuje výtěžek směsi K/A (keton/alkanol).

Podle koncentrace přechodného kovu na nosičovém materiálu, koncentrace hydroperoxidu a zvolené teploty se rozklad obvykle provádí po dobu v rozmezí 5 minut až 300 minut. Ve vý-

hodném provedení podle vynálezu se doba zdržení reakční směsi v reaktoru k provádění rozkladu udržuje v rozsahu mezi 15 až 120 minutami, ovšem je třeba poznamenat, že tato hodnota není důležitá. Pomocí běžných analytických prostředků může každý odborník pracující v daném oboru určit, zda nějaký podíl hydroperoxidu zůstává ve zpracované směsi.

5

Po provedení rozkladu uvedeného hydroperoxidu obsahuje reakční směs alkanon a/nebo alkanol v použitém rozpouštědle. Tímto rozpouštědlem je obvykle odpovídající alkan. Kromě toho je nutno poznamenat, že je v reakční směsi přítomen rovněž určitý podíl vedlejších produktů. Takto získanou reakční směs je možno dále zpracovávat tak, že organická fáze po promytí vodou v případě potřeby podrobí destilaci, přičemž se oddělí alkan, který se potom vrací zpět do procesu. V další fázi je možno potom provést oddestilování požadovaných produktů, to znamená alkanolu a alkanonu. V obvyklém provedení se alkanol a alkanon získávají odděleně.

10

Uvedeným použitým alkanem obsahujícím 3 až 30 atomů uhlíku může být při provádění postupu podle vynálezu například propan, 2-methylpropan, cykloheptan, cyklohexan, methylbenzen, ethylbenzen, 2-propylbenzen, fenylcyklohexan, cyklohexen, difenylmethan, fenylcyklododekan, 4-terc.-butyl-1-cykloheptylbenzen, 2-isopropylnaftalen, fluoren, 1,8-dimethylfluoren a 1,2-dicyklohexylmethan. Tento alkan může obsahovat aromatické skupiny a ethylenicky nenasycené skupiny. Tímto alkanem může být rovněž rozvětvený alkan, alkan s přímým řetězcem a/nebo cyklický alkan.

20

Postup podle uvedeného vynálezu je zejména vhodný k oxidaci cykloalkanů obsahujících 4 až 18 atomů uhlíku, konkrétně na oxidaci cyklohexanu, cyklooktanu a cyklododekanu, přičemž takto získané reakční produkty oxidace cyklohexanu jsou zejména vhodné pro použití při přípravě buďto kaprolaktamu (pro nylon-6), nebo adipové kyseliny (pro nylon-6,6). V případě takto získaného cyklohexanonu a cyklohexanonu, které byly získány po destilaci uvedené směsi alkanu obsahující cyklohexanol a cyklohexanon, bylo zjištěno, že i bez dalšího zpracovávání jsou tyto látky dostatečně čisté k použití pro další konverzi na kaprolaktam.

25

30

Příklady provedení vynálezu

Postup podle uvedeného vynálezu bude v dalším blíže vysvětlen s pomocí konkrétních příkladů provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrativní charakter a nijak neomezuji rozsah tohoto vynálezu. V případech 1-11 jsou ilustrovány syntetické postupy přípravy katalyzátorů podle vynálezu, přičemž v příkladech 12-27 jsou ilustrovány vsázkové postupy a v příkladech 28-29 jsou ilustrovány kontinuální postupy podle vynálezu. Pro porovnání jsou rovněž zařazeny porovnávací příklady.

35

40

Příklad 1

Podle tohoto příkladu bylo ke 100 gramům oxidu křemičitého (silika, produkt Grace SG524, povrchová plocha stanovená metodou BET = 540 m²/gram, velikost částic v rozmezí od 1 do 3 milimetrů) při teplotě místnosti přidáno 500 mililitrů methanolu. Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 15 minut. V další fázi tohoto postupu bylo přidáno 250 gramů 3-aminopropyltrimethoxysilanu. Tato suspenze byla potom promíchávána při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 200 mililitry toluenu. Toto promývání bylo potom ještě dvakrát opakováno. Vzniklý produkt byl potom usušen. Obsah uhlíku v tomto připraveném modifikovaném oxidu křemičitém (typ A) byl 63 gramů/kilogram.

50

Při provádění modifikace oxidu křemičitého s jinou povrchovou plochou stanovenou metodou BET byl podíl aminosilanu upraven přímo úměrně podle povrchové plochy tohoto oxidu křemičitého (například v případě oxidu křemičitého s povrchovou plochou stanovenou metodou BET 390 m²/gram bylo použito 180 gramů silanu). Reakční čas a teplota zůstala stejná jako v předcho-

55

zím provedení. V případě použití jiných rozpouštědel, jako je například ethanol a toluen, bylo zjištěno, že tato rozpouštědla nemají podstatný vliv na konečný výsledek. Při použití oxidu křemičitého s jiným rozdělením velikostí částic bylo zjištěno, že výsledky jsou prakticky stejné. Při modifikování je samozřejmě možno použít i jiných silan, jak to bude ilustrováno v následujících příkladech.

Příklad 2

Podle tohoto příkladu bylo ke 100 gramům oxidu křemičitého (silika, produkt Grace 1000MP, povrchová plocha stanovená metodou BET = 50 m²/gram, velikost částic v rozmezí od 1 do 3 milimetrů) při teplotě místnosti přidáno 500 mililitrů methanolu. Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 15 minut. V další fázi tohoto postupu bylo přidáno 25 gramů N-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilanu. Tato suspenze byla potom promíchávána při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 200 mililitry toluenu. Toto promývání bylo potom ještě dvakrát opakováno. Vzniklý produkt byl potom usušen. Obsah uhlíku v takto připraveném modifikovaném oxidu křemičitém (typ B) byl 8 gramů/kilogram.

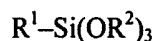
Příklad 3

Podle tohoto příkladu bylo k 50 gramům oxidu křemičitého (silika, produkt Grace SG254, povrchová plocha stanovená metodou BET = 540 m²/gram, velikost částic v rozmezí od 0,8 do 1,4 milimetrů) při teplotě místnosti přidáno 250 mililitrů methanolu. Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 15 minut. V další fázi tohoto postupu bylo přidáno 25 gramů 3-merkaptopropyltrimethoxysilanu. Tato suspenze byla potom promíchávána při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 200 mililitry methanolu. Toto promývání bylo potom ještě dvakrát opakováno. Vzniklý produkt byl potom usušen. Obsah síry v takto připraveném modifikovaném oxidu křemičitém (typ C) byl 32 gramů/kilogram.

Příklad 4

Podle tohoto příkladu bylo k 50 gramům oxidu křemičitého (silika, produkt Grace SG254, povrchová plocha ustanovená metodou BET = 540 m²/gram, velikost částic v rozmezí od 0,8 do 1,4 milimetrů) při teplotě místnosti přidáno 250 mililitrů ethanolu. Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 15 minut. V další fázi tohoto postupu bylo přidáno 25 gramů p-aminofenyltrimethoxysilanu. Tato suspenze byla potom promíchávána při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 200 mililitry ethanolu. Toto promývání bylo potom ještě dvakrát opakováno. Vzniklý produkt byl potom usušen. Obsah dusíku v takto připraveném modifikovaném oxidu křemičitém (typ D) byl 28 gramů/kilogram.

Obecně je možno konstatovat, že tento výše uvedený postup je možno použít k modifikování povrchu oxidu křemičitého tehdy, jestliže se použijí silany obecného vzorce:



ve kterém znamená R² methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu.

Příklad 5

Podle tohoto příkladu bylo k 10 gramům produktu typu A získaného shora uvedeným způsobem přidáno 165 mililitrů roztoku tetrahydrátu acetátu kobaltnatého ve vodě (v koncentraci

100 gramů/litr). Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 3 hodin při teplotě 47 °C. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 400 mililitry vody. Tato promývací procedura byla opakována ještě dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid křemičitý (typ A-Co-1) 33 gramů kobaltu na kilogram.

Změnou zejména doby reakce a teploty bylo zjištěno, že při použití oxidu křemičitého typu A je možno připravit katalyzátory, které mají obsah kobaltu v rozmezí od 1 % do 8 %. V následující tabulce č. 1 jsou uvedeny výsledky řady těchto pokusů.

TABULKA č. 1

Označení	Velikost částic (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

Příklad 6

Podle tohoto příkladu bylo k 10 gramům produktu typu B získaného shora uvedeným způsobem přidáno 165 mililitrů roztoku tetrahydrátu acetátu kobaltnatého ve vodě (v koncentraci 100 gramů/litr). Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 3 hodin při teplotě 47 °C. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 400 mililitry vody. Tato promývací procedura byla opakována ještě dvakrát. Po usušení produktu obsahoval tento získaný modifikovaný oxid křemičitý (typ B-Co-1) 3 gramy kobaltu na kilogram.

Příklad 7

Podle tohoto příkladu bylo k 10 gramům produktu typu C získaného shora uvedeným způsobem přidáno 200 mililitrů roztoku tetrahydrátu acetátu kobaltnatého ve vodě (v koncentraci 100 gramů/litr). Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 5 hodin při teplotě místnosti. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 400 mililitry vody. Tato promývací procedura byla opakována ještě dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid křemičitý (typ C-Co-1) 13 gramů kobaltu na kilogram.

Příklad 8

Podle tohoto příkladu bylo k 10 gramům produktu typu D získaného shora uvedeným způsobem přidáno 165 mililitrů roztoku tetrahydrátu acetátu kobaltnatého ve vodě (v koncentraci 100 gramů/litr). Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 4 hodin při teplotě 47 °C. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 400 mililitry vody. Tato promývací procedura byla opakována ještě dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid křemičitý (typ D-Co-1) 45 gramů kobaltu na kilogram.

Příklad 9

Podle tohoto příkladu bylo k 15 gramům produktu typu A získaného shora uvedeným způsobem
 5 přidáno 100 mililitrů roztoku $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ve vodě (v koncentraci 33 gramů/litr). Takto
 získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 18 hodin při teplotě místnosti. Po zfiltrování
 této suspenze byl pevný podíl promyt 400 mililitry vody. Tato promývací procedura byla opako-
 vána ještě dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný modifikovaný oxid křemičitý
 (typ A-Cr-1) 14 gramů chromu na kilogram.

10

Příklad 10

Podle tohoto příkladu bylo k 15 gramům produktu typu A získaného shora uvedeným způsobem
 15 přidáno 100 mililitrů roztoku heptahydrátu síranu železnatého ve vodě (v koncentraci 12
 gramů/litr). Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 18 hodin při teplotě
 místnosti. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 400 mililitry vody. Tato promý-
 vací procedura byla opakována ještě dvakrát. Po usušení produktu obsahoval takto získaný
 modifikovaný oxid křemičitý (typ A-Fe-1) 29 gramů železa na kilogram.

20

Příklad 11

Podle tohoto příkladu bylo k 15 gramům produktu typu A získaného shora uvedeným způsobem
 25 přidáno 100 mililitrů roztoku $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (v koncentraci 33 gramů/litr) a síranu kobalt-
 natého CoSO_4 (v koncentraci 23 gramů/litr) ve vodě. Takto získaná suspenze byla potom promíchá-
 vána po dobu 18 hodin při teplotě místnosti. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt
 400 mililitry vody. Tato promývací procedura byla opakována ještě dvakrát. Po usušení produktu
 obsahoval takto získaný modifikovaný oxid křemičitý (typ A-Co-Cr-1) 13 gramů chromu na
 30 kilogram a 12 gramů kobaltu na kilogram.

30

Příklad 12

Podle tohoto příkladu bylo k 50 gramům cyklohexanové oxidační směsi, která obsahovala
 35 200 mmolů cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 60 mmolů cyklohexanolu (OL) a 30 mmolů
 cyklohexanonu (ON) na kilogram, přidáno 0,5 gramu produktu A-Co-1 získaného shora
 uvedeným způsobem, přičemž tento přídavek byl proveden při teplotě 75 °C. Takto získaná směs
 byla potom promíchávána při této uvedené teplotě tak dlouho, dokud se veškerý CHHP
 40 nerozložil. Tento rozklad byl sledován pomocí jodometrické titrace. Konstanta reakce prvního
 řádu k byla v tomto případě $2,8 \cdot 10^{-3}$ kg roztoku/minutu.gram katalyzátoru. Selektivita vztažená
 na vzniklý OL + ON vztahující se k přeměněnému CHHP byla podle tohoto provedení 112 %.
 Poměr OL/ON činil 1,6. Tento uvedený katalyzátor bylo možno použít mnohokrát bez jakékoliv
 významnějšího poklesu účinnosti.

45

Porovnávací postup A

Pro porovnání byl postu podle příkladu 12 opakován, přičemž použitým homogenním katalyzáto-
 rem byl 2-ethylhexanoát kobaltu (70 ppm kobaltu v roztoku). Hodnota k byla podle tohoto
 50 provedení $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pro prvních 20 minut rozkladu. Po 20 minutách se u tohoto katalyzáto-
 ru projevoval silný pokles účinnosti. Selektivita vztažená na OL + ON byla 91,6 %. Poměr
 OL/ON činil 2,2. Opětné použití tohoto katalyzátoru nebylo možné.

55

Příklady 13–25

Podle těchto příkladů byl prováděn stejný postup jako v příkladu 12, přičemž bylo použito jiných katalyzátorů. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 2.

5

TABULKA č. 2.

Příklad	Označení katalyzátoru	Velikost částic (mm)	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	$46,9 \cdot 10^{-3}$
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	$0,65 \cdot 10^{-3}$

10 Porovnávací postup B

Pro porovnání byl postup podle příkladu 24 opakován, přičemž jako katalyzátoru bylo použito heptahydrátu síranu železnatého (70 ppm vztaženo na kapalinu). V důsledku toho že se tento železnatý katalyzátor nerozpustil v oxidační směsi byla rychlost rozkladu zanedbatelná.

15

Porovnávací postup C

Pro porovnání byl postup podle příkladu 23 opakován, přičemž jako katalyzátoru bylo použito 2-ethylhexanoátu chromu (70 ppm v roztoku). Hodnota k byla podle tohoto provedení $0,008 \text{ min}^{-1}$. Selektivita vzhledem k OL + ON byla podle tohoto postupu 91,7 %. Poměr OL/ON činil 0,2. Uvedený katalyzátor nebylo možno znovu použít.

20

Příklad 26

25

Podle tohoto příkladu bylo použito stejného postupu jako v příkladu 12 s tím rozdílem, že vzduch byl zaváděn rovněž přímo do reakční směsi. Tímto způsobem bylo dosaženo toho, že výtěžek reakce se zvýšil na 114 %. Poměr OL/ON klesl v tomto postupu na 1,3.

30

Příklad 27

Podle tohoto provedení bylo k 50 gramům cyklododekanové oxidační směsi, která obsahovala 400 mmol cyklododecylhydroperoxidu (CDHP), 70 mmolů cyklododekanolu (DOL) a 40 mmolů cyklododekanonu (DON) na kilogram, přidáno 0,5 gramu produktu A-CO-5 získaného shora uvedeným způsobem, což bylo provedeno při teplotě 75 °C. Tato reakční směs byla potom promíchávána při výše uvedené teplotě tak dlouho, dokud se veškerý podíl CDHP nerozložil. Tento rozklad byl sledován jodometrickou titrací. Hodnota konstanty prvního řádu k byla $2,94 \cdot 10^{-3} \text{ kg roztok/minutu.gram katalyzátoru}$. Selektivita vztažená na vytvořené DOL + DON

35

vztahující se na přeměněný CDHP byla 108 %. Poměr DOL/DON byl 1,4. Tento katalyzátor bylo možno použít mnohokrát bez podstatného snížení katalytické účinnosti.

5 Příklad 28

Podle tohoto postupu byla použita kolona průměru 3 centimetry a délce 10 centimetrů, do které byl zaveden produkt A-CO-8. Do této kolony byla potom čerpána oxidační směs uvedená v příkladu 12, přičemž průtočné množství této látky bylo 20 gramů/hodinu. Tímto způsobem bylo
10 dosaženo konverze více než 80 %. Uvedený použitý katalyzátor byl testován více než 1000 hodin, přičemž ani po tomto časovém intervalu se u něj neprojevovala deaktivace. Kromě toho analýzy organického odváděného proudu prokázaly, že koncentrace kobaltu v tomto podílu byla nižší než 2 ppb. Selektivita OL + ON byla > 100 %.

15 Porovnávací postup D

Podle tohoto příkladu bylo ke 10 gramům oxidu křemičitého (silika, produkt Grace SG254, povrchová plocha stanovená metodou BET = 540 m²/gram, velikost částic v rozmezí od 1 do 3 milimetrů) přidáno 165 mililitrů roztoku obsahujícího tetrahydrát acetátu kobaltnatého ve vodě
20 (koncentrace 100 gramů/litr). Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 19 hodin při teplotě 85 °C. Po zfiltrování této suspenze byl pevný podíl promyt 400 mililitry vody. Toto promývání bylo potom ještě dvakrát opakováno, přičemž po usušení tohoto produktu obsahoval výsledný modifikovaný oxid křemičitý kobalt v množství 92 gramů/kilogram. Do kolony o průměru 3 centimetry a o délce 10 centimetrů bylo potom vloženo 7 gramů tohoto
25 katalyzátoru. Do této kolony byla potom čerpána oxidační směs uvedená v příkladu 12, přičemž průtočné množství této oxidační směsi bylo 40 gramů/hodinu. Teplota byla v této koloně udržována na 80 °C. V první fázi tohoto postupu bylo dosaženo tímto způsobem konverze < 20 %. Selektivita vzhledem k OL + ON byla 89 %.

30 Porovnávací postup E

Podle tohoto provedení byl na oxidu křemičitém typ A (silika, produkt Grace SG239, povrchová plocha zjištěná metodou BET byla 390 m²/gram, velikost částic v rozmezí 1 – 3 milimetry) vázán
35 Co-tetra-sulfochloridftalocyanin (viz. mimo jiné evropský patent č. EP-A-367 326). Obsah kobaltu v takto získaném katalyzátoru byl 5 gramů/kilogram. Do kolony o průměru 3 centimetry a o délce 10 centimetrů bylo potom vloženo 10 gramů tohoto katalyzátoru. Do této kolony byla potom čerpána oxidační směs uvedená v příkladu 12, přičemž průtočné množství této oxidační směsi bylo 20 gramů/hodinu. Teplota byla v této koloně udržována na 75 °C. V první fázi tohoto postupu bylo dosaženo tímto způsobem konverze > 90 %. Hodnota konverze ovšem rychle klesla
40 na 20 %, přičemž potom zůstávala stabilní (doba trvání pokusu byla > 500 hodin).

Příklad 29

45 Podle tohoto provedení byl opakován postup podle příkladu 28, přičemž podle tohoto provedení bylo použito katalyzátoru A-Cr-1. Při hodnotě konverze 75 % se u tohoto katalyzátoru ani po 1000 hodinách používání neprojevovala žádná deaktivace.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob přípravy alkanonu a/nebo alkanolu rozkladem alkylhydroperoxidu, který je obsažen v rozpouštědle, v přítomnosti kovové sloučeniny uložené na nosičovém materiálu, **v y z n a ě u - j í c í s e t í m**, že se použije nosičový materiál, který obsahuje alifatické nebo aromatické aminové skupiny nebo sulfidové skupiny obecného vzorce:

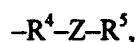


ve které

- 15 R^1 znamená alkandiylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, arylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku nebo alkylylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku,

Y je síra nebo skupina NR^3 ,

- 20 R^2 a R^3 představují nezávisle vodík, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo skupinu vzorce



ve kterém znamená:

- 25 R^4 alkandiylovou skupinu obsahující 2 až 12 atomů uhlíku,

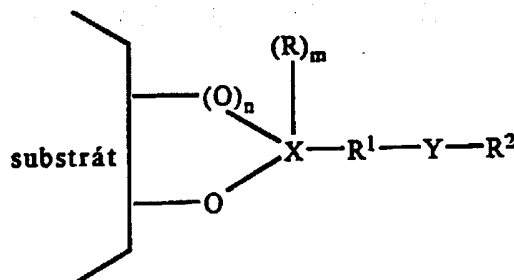
Z znamená skupinu NR^6 nebo síru,

- 30 R^5 a R^6 představují nezávisle vodík nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, přičemž

R^1 může obsahovat etherové kyslíkové atomy, a

- 35 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 mohou nezávisle být přerušeny jedním nebo dvěma etherovými kyslíkovými atomy nebo substituovány hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami.

- 40 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uvedený nosičový materiál obsahuje skupiny strukturního vzorce:



ve které znamená:

- 45 substrát oxid křemičitý, oxid hlinitý nebo titaničitan,

- $\underline{n}$ je 0, 1 nebo 2,
- $\underline{m}$ je 0, 1 nebo 2, přičemž
- 5 $\underline{n} + \underline{m} = 2$,
- X představuje křemík, titan nebo zirkonium a
- 10 R znamená vodík nebo alkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu obsahující 1 až 12 atomy uhlíku a
- R^1 , R^2 a Y mají v nároku 1 uvedený význam.
- 15 3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že uvedeným substrátem je oxid křemičitý.
4. Způsob podle některého z nároků 2 až 3, **vyznačující se tím**, že X představuje křemík.
- 20 5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že substituent R^1 představuje alkandiylovou skupinu obsahující 2 až 6 atomů uhlíku.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že Y znamená skupinu NR^3 a případně Z znamená skupinu NR^6 .
- 25 7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že substituentem R^2 je vodík nebo skupina R^4-NH_2 , ve které R^4 znamená alkandiylovou skupinu obsahující 2 až 3 atomy uhlíku.
- 30 8. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že substituentem R^3 je atom vodíku.
9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že použitou kovovou sloučeninou je komplex nebo sůl kovu vybraného ze čtvrté periody I.B, IV.B, V.B, VI.B, VII.B nebo VIII. skupiny periodického systému.
- 35 10. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že použitá kovová sloučenina obsahuje komplex nebo sůl kovu ze skupiny zahrnující kobalt, chróm, vanad, molybden, ruthenium, titan, mangan, železo a směsi těchto kovů.
- 40 11. Způsob podle některého z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že se používá kovová sloučenina komplexovaná s nosičovým materiálem obsahujícím aminové skupiny nebo sulfidové skupiny definované v nároku 1, kterou je kovová sůl nebo komplex rozpustné v dispergační látce použité k dispergování nosičového materiálu.
- 45 12. Způsob podle některého z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že použije alkylhydroperoxid připravený oxidací alkanu obsahujícího 3 až 30 atomů uhlíku za použití kyslíku.

50

 Konec dokumentu
