



(19) **UA** (11) **53 627** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 51/31, 51/215**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 98041713, 03.04.1998
(24) Дата начала действия патента: 17.02.2003
(30) Приоритет: 10.04.1997 FR 97 04637
(46) Дата публикации: 15.02.2003

(72) Изобретатель:
Мичел Костантини, FR,
Эрик Фече, FR
(73) Патентовладелец:
РОДИА ФАЙБЕР ЭНД РЕЗИН
ИНТЕРМЕДИЭЙТС, FR

(54) СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДА, СПИРТА И/ИЛИ КЕТОНА

(57) Реферат:

Способ окисления углеводородов и/или спиртов, и/или кетонов до соответствующих карбоновых кислот, путем взаимодействия кислорода или кислород содержащего газа в жидкой фазе в растворителе, который выбирается из полярных протонных растворителей и полярных апротонных растворителей, в присутствии катализатора, который растворим в реакционной среде, и отличается тем, что содержит, самое

малое, одно растворимое соединение кобальта и одно растворимое соединение хрома.

Официальный бюлетьн "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 2, 15.02.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **53 627** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 51/31, 51/215**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

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

(21), (22) Application: 98041713, 03.04.1998

(24) Effective date for property rights: 17.02.2003

(30) Priority: 10.04.1997 FR 97 04637

(46) Publication date: 15.02.2003

(72) Inventor:

Michel COSTANTINI, FR,
Eric FACHE, FR

(73) Proprietor:

RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES,
FR

(54) **A process for oxidation of hydrocarbon, alcohol and/or ketone**

(57) Abstract:

A new process for the oxidation of hydrocarbon(s), alcohol(s) and/or ketone(s). A process for the oxidation of hydrocarbons, alcohols and/or ketones to carboxylic acids using O₂, or an O₂-containing gas, in the liquid phase and in a polar protic or aprotic solvent in the presence of a soluble catalyst. This comprises soluble compounds of Co and Cr. The preferred hydrocarbons are 5-12C cycloalkanes, and more

preferably cyclohexane. The preferred alcohols and/or ketones are the 5-12C cycloalkanols and cycloalkanones, more preferably cyclohexanol and/or cyclohexanone.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 2, 15.02.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **53 627** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 51/31, 51/215**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
98041713, 03.04.1998

(24) Дата набуття чинності: 17.02.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 10.04.1997 FR 97 04637

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.02.2003

(72) Винахідник(и):
Мічел Костантіні , FR,
Ерік Фече , FR

(73) Власник(и):
РОДІА ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС,
FR

(54) СПОСІБ ОКИСНЕННЯ ВУГЛЕВОДНЮ, СПИРТУ І/АБО КЕТОНУ

(57) Реферат:

Спосіб окиснення вуглеводнів і/або спиртів,
і/або кетонів до відповідних карбонових кислот,
шляхом взаємодії кисню або кисневмісного газу в
рідкій фазі в розчиннику, який вибирається серед
полярних протонних розчинників і полярних

апротонних розчинників, в присутності
каталізатора, який розчинний в реакційному
середовищі, і відрізняється тим, що містить,
щонайменше, одну розчинну сполуку кобальту і
одну розчинну сполуку хрому.

Опис винаходу

Даний винахід відноситься до окиснення вуглеводнів і/або спиртів і/або кетонів до відповідних карбонових кислот за допомогою кисню або кисневмісного газу.

Пряме окиснення киснем вуглеводнів, зокрема циклоалканів, в присутності каталізатора, являє собою спосіб, який вивчається вже давно. Насправді, він має очевидні переваги, пов'язані з невикористанням такого окиснювача, як азотна кислота, яка використовується на одній із стадій сучасних промислових способів, що звільняє від переробки утворюваних окисів азоту.

В чисельних варіантах здійснення способу каталітичного окиснення за допомогою кисню найчастіше рекомендованим каталізатором є кобальт.

Так, патент СШАА-2223493, опублікований в грудні 1940, описує окиснення циклічних вуглеводнів до відповідних двохосновних кислот в рідкій фазі, яка містить, в основному, оцтову кислоту, при температурі, щонайменше 60°C, за допомогою кисневмісного газу, в присутності каталізатора окиснення, такого як сполука кобальту.

Патент СШАА-3987100 описує спосіб отримання циклогексанону і циклогексанолу реакцією циклогексану з киснем, щонайменше, в три послідовні стадії, при температурі від 130°C до 180°C, тиску приблизно від 4 до 25 бар і в присутності зовсім незначної кількості каталітичної системи, яка містить кобальт і хром. Цей спосіб здійснюють без розчинника і він не дозволяє отримувати безпосередньо адипінову кислоту.

Патент Великобританії А-1086951 описує спільне окиснення суміші циклогексанолу і альдегіду в рідкій фазі, киснем, в відсутності або в присутності каталізатора, який містить, щонайменше, одну сполуку перехідного металу. Цей спосіб приводить до утворення циклогексанону, епсилон-капролактону і дикарбонових кислот із циклогексанолу і монокарбонкової кислоти, відповідної до альдегіду, який вводиться.

Патент СШАА-4902827, опублікований в лютому 1990, описує удосконалений спосіб окиснення повітрям циклогексану до адипінової кислоти в рідкій фазі, що містить оцтову кислоту, при температурі від 80°C до 160°C і в присутності каталізатора окиснення, який містить розчинну сполуку кобальту і розчинну сполуку цирконію і/або гафнію.

В патенті ЕР-А-0694333 рекомендується застосовувати в процесі окиснення вуглеводнів киснем каталізатор, який містить сіль кобальту і сіль тривалентного заліза.

Проте виявилось, що селективність, досягнута з каталітичними системами, які використовувались в вищеописаних способах, може бути покращена. Цю задачу і пропонується вирішити в даному винаході. Даний винахід заключається в способі окиснення вуглеводню, спирту і/або кетону до карбонкової кислоти за допомогою кисню або кисневмісного газу в рідкій фазі в розчиннику, який вибирають серед полярних апротонних і полярних протонних розчинників і в присутності каталізатора, який розчинений в реакційному середовищі і відрізняється тим, що містить, щонайменше, одну розчинну сполуку кобальту і одну розчинну сполуку хрому.

Вуглеводні, які використовують як вихідні субстрати у способі згідно винаходу, являють собою, зокрема, алкани, циклоалкани, алкіл-ароматичні вуглеводні, алкени і циклоалкени, які мають від 3 до 20 атомів вуглецю.

Серед вуглеводнів найбільш головними є, звичайно, циклоалкани, зокрема такі, які містять в циклі від 5 до 12 атомів вуглецю, тому що їх окиснення приводить до двохосновних карбонових кислот і до незначного вмісту циклоалканолів і циклоалканонів, як проміжних продуктів.

Найбільш цікавим вуглеводнем є циклогексан, окиснення якого приводить до отримання адипінової кислоти - однієї із основних сполук для отримання поліаміду 6-6.

Даний спосіб може бути використаний також для окиснення проміжних спиртів і кетонів, зокрема, циклоалканолів і циклогексанонів, які мають від 5 до 12 атомів вуглецю, щоб отримувати відповідні карбонові кислоти.

Нижче буде описано, зокрема, спосіб окиснення вуглеводнів, в основному, циклоалканів, головним чином, спосіб окиснення циклогексану.

Каталізатор, який містить, щонайменше, одну сполуку кобальту і одну сполуку хрому, дозволяє безпосередньо отримувати адипінову кислоту з доброю селективністю, якщо здійснюють окиснення циклогексану; і це являється великою перевагою способу. Каталізатор, який містить, щонайменше, одну сполуку кобальту, яка розчинна в реакційному середовищі, вибирають без обмеження, наприклад, із хлориду кобальту, броміду кобальту, нітрату кобальту, карбоксилатів кобальту, наприклад, тетрагідрат ацетату кобальту, пропіонат кобальту, адипат кобальту, глутарат кобальту, сукцинат кобальту і хелатів кобальту, наприклад, ацетилацетонат кобальту.

Каталізатор, який містить також, щонайменше, одну сполуку хрому, яка розчинна в реакційному середовищі, вибирають без обмеження, наприклад, із хлориду хрому, броміду хрому, нітрату хрому, карбоксилатів хрому, таких як ацетат хрому, пропіонат хрому, адипат хрому, глутарат хрому, сукцинат хрому і хелатів хрому, таких як ацетилацетонат хрому.

Молярне співвідношення між хромом і кобальтом в каталізаторі може мінятися в широких межах. Так, можна застосовувати молярні співвідношення Cr/Co від 0,001 до 100, переважно від 0,01 до 10.

Каталізатор можна отримати "in situ", введенням сполуки, кобальту і хрому в реакційне середовище. Його можна отримати також перед самим використанням змішуванням вищезазваних сполук в необхідних пропорціях для отримання бажаного молярного співвідношення Cr/Co. Таке змішування зручніше проводити в розчиннику, переважно в розчиннику, який використовується для реакції окиснення.

Каталізатор, який використовується у способі згідно винаходу, може вміщати додатково, щонайменше, одну

сполуку цирконію і/або гафнію, яка розчинна в реакційному середовищі.

Наприклад, сполуки цирконію і гафнію можна без обмеження вибирати із тетрахлориду цирконію, броміду цирконію, нітрату цирконію, карбоксилатів цирконію таких, як наприклад, ацетат цирконію, пропіонат цирконію, адипат цирконію, глутарат цирконію, сукцинат цирконію, хелатів цирконію, таких як ацетилацетонат цирконію, хлорид гафнію, бромід гафнію, нітрат гафнію, карбоксилатів гафнію, як наприклад, ацетат гафнію, пропіонат гафнію, адипат гафнію, глутарат гафнію, сукцинат гафнію, і хелатів гафнію, таких як ацетилацетонат гафнію.

Молярне співвідношення між цирконієм і/або гафнієм і кобальтом в каталізаторі складає від 0 до 10, переважно від 0,001 до 5.

Кількість каталізатора, яка виражена у вагових процентах елементу кобальту і елементу хрому відносно до реакційної суміші, становить звичайно від 0,001% до 5%, переважно, від 0,01% до 2%, але ці величини не являються критичними. Проте, щоб забезпечити достатню активність, не використовуючи при цьому занадто великих кількостей каталізатора, каталізатор потім відділяють від кінцевої реакційної суміші і рециркулюють.

Доцільно використовувати також ініціатор реакції окиснення. Ініціаторами часто бувають гідроперекиси, такі, як наприклад, гідроперекис циклогексилу або гідроперекис третбутилу. В процесі окиснення циклогексану утворюються також кетони або альдегіди, як наприклад, циклогексанон, або ацетальдегід. Звичайно ініціатор складає від 0,01 до 20ваг.% від використаної реакційної суміші, але ці пропорції не являються критичними величинами. Ініціатор особливо корисний на початку окиснення і коли здійснюють окиснення циклогексану при температурі нижче 120°C. Його можна вводити на самому початку реакції.

Рідке реакційне середовище містить розчинник, щонайменше частковий, карбонової кислоти, отримання якої і є метою способу згідно винаходу. Цей розчинник може бути самої різної природи, якби тільки він не окиснювався значною мірою в умовах реакції. Його можна вибирати із полярних протонних розчинників і полярних апротонних розчинників. Полярними протонними розчинниками можуть бути, наприклад, карбонові кислоти, які мають тільки первинні або вторинні атоми водню, зокрема, аліфатичні кислоти, які мають від 2 до 9 атомів вуглецю, перфторалкілкарбонові кислоти, такі як трифтороцтова кислота, спирти, такі як третбутанол, галогеновмісні вуглеводні, такі як дихлорметан, кетони, такі як ацетон. Полярними апротонними розчинниками можуть бути, наприклад, нижчі алкілові складні ефіри (= радикал алкілу, що має від 1 до 4 атомів вуглецю) карбонових кислот, зокрема, аліфатичних карбонових кислот, які мають від 2 до 9 атомів вуглецю, або перфторалкілкарбонових кислот, тетраметиленсульфон (або сульфолан), ацетонітрил.

Оцтову кислоту використовують, переважно, як розчинник реакції окиснення циклогексану. Доцільно використовувати каталізатор, кобальтові та хромні компоненти якого знаходяться у формі сполук - похідних карбонової кислоти, яка використовується як розчинник, якщо вищеозначені сполуки розчинні в реакційному середовищі. Отже, ацетати кобальту і хрому використовують, головним чином, саме з цієї причини.

Розчинник, який описано вище, складає від 1ваг.% до 99ваг.% від реакційного середовища, переважно від 10% до 90%, переважніше, від 20% до 80%.

Окиснення можна здійснювати також в присутності води, яка вводиться на початковій стадії способу.

Температура, при якій здійснюють реакцію окиснення, змінюється, зокрема, в залежності від використаного субстрату. Вона складає звичайно від 50°C до 200°C, переважно від 80°C до 140°C.

Тиск не виступає критичним параметром способу. Він може бути нижчим, рівним або вищим атмосферного тиску. Як правило, він знаходиться між 0,1МПа (1бар) і 20МПа (200бар), але ці величини не являються обов'язковими.

Можна використовувати чистий кисень, повітря, повітря, яке збагачене або збіднене киснем, або ж кисень, розбавлений інертним газом.

Наступні приклади проілюструють винахід.

Приклад 1

В автоклав, ємністю 125мл із титану, обладнаний нагрівачем у вигляді обруча, турбіною і пристроями для вводу газу і регулювання тиску, завантажують:

21,25г (253ммол) циклогексану

27,35г оцтової кислоти

0,26г (2,65ммол) циклогексанону

0,32г (1,29ммол Со) тетрагідрату ацетату кобальту

0,0331г (0,1445ммол Сr) ацетату хрому.

Після закриття реактору суміш перемішують із швидкістю 1000 обертів за хвилину, створюють тиск повітря (100бар при 20°C) і нагрівають. За 10 хвилин температура в масі досягає 105°C, і цю температуру підтримують ще на протязі 50 хвилин.

Після охолодження і скидання тиску реакційна суміш складається із двох рідких фаз, які гомогенізують введенням оцтової кислоти.

Отриману таким способом однорідну суміш аналізують хроматографією в газовій фазі.

Отримують наступні результати:

ступінь перетворення (ТТ) циклогексану 12,2%

селективність (ST) циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 6,2%

селективність (ST) циклогексанону по відношенню до перетвореного циклогексану 11,9%

ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану 67,3%

ST адипінової кислоти + циклогексанону + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 85,4%

молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двоосновних кислот (адипінова, глутарова і сукцинова кислоти) 85,3%

Порівняльний дослід 1

Повторюють приклад 1 у такому ж апараті і при таких же робочих умовах, але не вводячи сполуку Cr, а використовуючи кількість тетрагідрату ацетату Co, яка перевищує кількість, рівну молярній кількості ацетату Cr у прикладі 1.

Отримують наступні результати:

5		ступінь перетворення (ТТ) циклогексану 15,0%
10		ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 14,7%
		ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 8,1%
		ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану 54,7%
		ST адипінової кислоти + циклогексанолу + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 77,5%
15		молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двохосновних кислот 82,6%
		ST других сполук 10,9%

Порівняльний дослід 2

Повторюють порівняльний дослід 1 у такому ж апараті і при таких же робочих умовах, але використовуючи ще більш значну кількість (1,45г) тетрагідрату ацетату кобальту Co.

Отримують наступні результати:

20		ступінь перетворення (ТТ) циклогексану 13,2%
		ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 9,5%
25		ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 8,5%
		ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану 56,7%
		ST адипінової кислоти + циклогексанолу + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 74,7%
		молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двохосновних кислот 81,2%
		ST других сполук 12,2%

Порівняльний дослід 3

Повторюють приклад 1 у такому ж апараті і при таких же умовах роботи, але замінивши ацетат Cr такою ж молярною кількістю ацетату Fe.

Отримують наступні результати:

30		ступінь перетворення (ТТ) циклогексану 15,0%
35		ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 9,3%
		ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 7,3%
		ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану 58,9%
		ST адипінової кислоти + циклогексанолу + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 75,5%
40		молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двохосновних кислот 81,0%
		ST других сполук 10,7%

Порівняльний дослід 4

Повторюють приклад 1 у такому ж апараті і при таких же умовах роботи, але замінивши ацетат Cr такою ж молярною кількістю Mn.

Отримують наступні результати:

45		ступінь перетворення (ТТ) циклогексану 13,9%
		ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 17,1%
50		ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 8,1%
		ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану 54,2%
		ST адипінової кислоти + циклогексанолу + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану 79,4%
		молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двохосновних кислот 83,4%
		ST других сполук 9,8%

Порівняльний дослід 5

В апарат, який описаний у прикладі 1, завантажують:

47,4г оцтової кислоти

0,25г (2,54ммол) циклогексанолу

1,72г (6,88ммол Co) тетрагідрату ацетату кобальту

0,194г (1,11ммол Fe) ацетату заліза.

Після закриття реактору суміш перемішують із швидкістю 1000 обертів за хвилину, створюють тиск повітря (100бар при 20°C) і нагрівають. За 10 хвилин температура в масі досягає 105°C, і цю температуру підтримують ще на протязі 50 хвилин.

Після охолодження і скидання тиску добавляють 10,1г циклогексану. Після закриття реактору знову створюють тиск повітря 100бар і нагрівають до 105°C з перемішуванням при 1000 обертах/хвилину.

Реакцію здійснюють на протязі 1 години при 105°C, підтримуючи постійний тиск за допомогою резервного чистого кисню.

Після охолодження і скидання тиску в реакторі реакційна суміш складається із двох рідких фаз, які гомогенізують за допомогою оцтової кислоти.

Отриману таким способом однорідну суміш аналізують хроматографією в газовій фазі.

Отримують наступні результати:

ступінь перетворення (ТТ) циклогексану	40,9%
ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	9,6%
ST циклогексанону по відношенню до перетвореного циклогексану	0%
ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану	66,8%
ST адипінової кислоти + циклогексанону + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	76,4%
молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двоосновних кислот	81,1%
ST других сполук	8,2%

Приклад 2

Повторюють приклад 1 у такому ж апараті і при тих же умовах температури і тиску і з такими ж реагентами, але при тривалості реакції 115 хвилин.

Отримують наступні результати:

ступінь перетворення (ТТ) циклогексану	15,0%
ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	4,3%
ST циклогексанону по відношенню до перетвореного циклогексану	0%
ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану	75,2%
ST адипінової кислоти + циклогексанону + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	79,5%
молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двоосновних кислот	83%
ST других сполук	5%

Приклад 3

Повторюють приклад 2 у такому ж апараті, за таких же робочих умов і з такими ж реагентами, але добавивши 0,0049г (0,1ммол Zr) ацетилацетонату Zr і при тривалості реакції 35 хвилин.

Отримують наступні результати:

ступінь перетворення (ТТ) циклогексану	14,1%
ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	4,8%
ST циклогексанону по відношенню до перетвореного циклогексану	10,0%
ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану	67,1%
ST адипінової кислоти + циклогексанону + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	81,9%
молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двоосновних кислот	84,5%
ST других сполук	5,8%

Приклад 4

Повторюють приклад 1 у такому ж апараті і за таких же робочих умов, але використовуючи 0,0672г (0,29ммол Cr) ацетату Cr і здійснюючи реакцію на протязі 115 хвилин.

Отримують наступні результати:

ступінь перетворення (ТТ) циклогексану	14,6%
ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	4,5%
ST циклогексанону по відношенню до перетвореного циклогексану	3,5%
ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану	72,9%
ST адипінової кислоти + циклогексанону + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	80,8%
молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двоосновних кислот	84,7%
ST других сполук	6,0%

Приклад 5

Повторюють приклад 1 у такому ж апараті і за тих же робочих умов, але використовуючи 0,0033г (0,0145ммол Cr) ацетату Cr і здійснюючи реакцію на протязі 60 хвилин.

Отримують наступні результати:

ступінь перетворення (ТТ) циклогексану	14,0%
ST циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	7,6%
ST циклогексанону по відношенню до перетвореного циклогексану	14,7%
ST адипінової кислоти по відношенню до перетвореного циклогексану	59,4%
ST адипінової кислоти + циклогексанону + циклогексанолу по відношенню до перетвореного циклогексану	81,7%
молярне відношення адипінової кислоти до всіх утворених двоосновних кислот	83,7%
ST других сполук	6,5%

Формула винаходу

1. Спосіб окиснення вуглеводню, спирту і/або кетону до карбонової кислоти за допомогою кисню або кисневмісного газу, в рідкій фазі в розчиннику, що вибирають із полярних протонних розчинників і полярних апротонних розчинників і в присутності каталізатора, який розчиняють в реакційному середовищі, який відрізняється тим, що каталізатор містить, щонайменше, одну розчинну сполуку кобальту і одну розчинну сполуку хрому.

2. Спосіб згідно з пунктом 1, який відрізняється тим, що вуглеводень, який використовують як вихідний субстрат, вибирають із циклоalkanів, що містять цикл, який має від 5 до 12 атомів вуглецю, переважно, циклогексан.

3. Спосіб згідно з пунктом 1, який відрізняється тим, що спирт і/або кетон, які використовують як вихідний субстрат, вибирають із циклоalkanолів і циклоalkanонів, що містять цикл, який має від 5 до 12 атомів вуглецю, і переважно, циклогексанол і/або циклогексанон.

4. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-3, який відрізняється тим, що каталізатор, який містить, щонайменше, одну сполуку кобальту, яка розчинна в реакційному середовищі, вибирають із хлориду кобальту, броміду кобальту, нітрату кобальту, карбоксилатів кобальту, таких як тетрагідрат ацетату кобальту, пропіонат кобальту, адипат кобальту, глутарат кобальту, сукцинат кобальту, і хелатів кобальту, таких як ацетилацетонат кобальту.

5. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-4, який відрізняється тим, що каталізатор, який містить, щонайменше, одну сполуку хрому, яка розчинна в реакційному середовищі, вибирають із хлориду хрому, броміду хрому, нітрату хрому, карбоксилатів хрому, таких як ацетат хрому, пропіонат хрому, адипат хрому, глутарат хрому, сукцинат хрому, і хелатів хрому, таких як ацетилацетонат хрому.

6. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-5, який відрізняється тим, що молярне співвідношення між хромом і кобальтом в каталізаторі складає від 0,001 до 100, переважно, від 0,01 до 10.

7. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-6, який відрізняється тим, що каталізатор містить додатково, щонайменше, одну сполуку цирконію і/або гафнію, яка розчинна в реакційному середовищі і її вибирають із тетрахлориду цирконію, броміду цирконію, нітрату цирконію, карбоксилатів цирконію, таких як ацетат цирконію, пропіонат цирконію, адипат цирконію, глутарат цирконію, сукцинат цирконію, хелатів цирконію, таких як ацетилацетонат цирконію, хлорид гафнію, бромід гафнію, нітрат гафнію, карбоксилатів гафнію, таких як ацетат гафнію, пропіонат гафнію, адипат гафнію, глутарат гафнію, сукцинат гафнію, і хелатів гафнію, таких як ацетилацетонат гафнію.

8. Спосіб згідно з пунктом 7, який відрізняється тим, що молярне співвідношення між цирконієм і/або гафнієм і кобальтом в каталізаторі становить від 0 до 10, але переважно, від 0,001 до 5.

9. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-8, який відрізняється тим, що кількість каталізатора, яка виражена в масових процентах елемента кобальту і елемента хрому по відношенню до реакційної суміші, становить від 0,001% до 5%, переважно, від 0,01% до 2%.

10. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-9, який відрізняється тим, що рідке реакційне середовище містить розчинник, який вибирають із аліфатичних карбонових кислот, які мають від 2 до 9 атомів вуглецю, перфторалкілкарбонових кислот, спиртів, галогеновмісних вуглеводнів, кетонів, нижчих алкілових складних ефірів карбонових кислот, переважно, аліфатичних карбонових кислот, які мають від 2 до 9 атомів вуглецю або перфторалкілкарбонових кислот, тетраметилсульфону (або сульфолану), ацетонітрилу.

11. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-10, який відрізняється тим, що розчинником, який використовують, вибирають оцтову кислоту.

12. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-11, який відрізняється тим, що розчинник становить від 1 до 99 мас.% реакційного середовища, переважно, від 10% до 90%, переважніше, від 20% до 80%.

13. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-12, який відрізняється тим, що температура, при якій здійснюють реакцію окиснення, становить від 50°C до 200°C але, переважно, від 80°C до 140°C.

14. Спосіб згідно з одним із пунктів 1-13, який відрізняється тим, що тиск, при якому здійснюють реакцію окиснення, становить від 0,1 МПа (1 бар) до 20 МПа (200 бар).

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 2, 15.02.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.