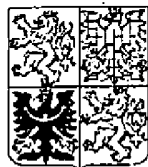


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10. 10. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.10.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9500853**

(33) Země priority: **BE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 06. 97**
(Věstník č. 6/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C27/00

(71) Přihlášovatel:

DSM N. V., Heerlen, NL;

(72) Původce:

Kragten Ubaldus Franciscus Ing., Beek, NL;

Baur Henricus Anna Christiaan, Roermond,
NL;

Housmans Johannes Gerardus Hubertus

Maria Ing., Maasbracht, NL;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob rozkladu cykloalkylhydroperoxidu

(57) Anotace:

Je popsán způsob rozkladu směsi, obsahující cykloalkylhydroperoxid, v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu rozpuštěného ve vodné fázi, ve které je vedle hydroxidu alkalického kovu přítomno alespoň 10 % hmotnostních, vztaženo na vodnou fázi, jedné soli alkalického kovu, nebo více solí. Solemi alkalického kovu jsou výhodně uhličitany alkalického kovu, nebo soli alkalického kovu s karboxylovou kyselinou s 1-24 atomy uhlíku.

č.j.	80471
DOŠLO	
02. XI. 96	
ORAD	
PROSTAVUP	
PROSTAVUP	
PROSTAVUP	

Způsob rozkladu cykloalkylhydroperoxidu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu rozkladu směsi, obsahující cykloalkylhydroperoxid v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu rozpuštěného ve vodné fázi.

Dosavadní stav techniky

Tento způsob je již znám z patentu EP-A-4105, ve kterém se uvádí, že rozklad cykloalkylhydroperoxidu se provádí v přítomnosti zejména hydroxidu sodného. I když se při tomto postupu docílí vysoká přeměna na cykloalkanony a cykloalkanoly, je reakční rychlost relativně nízká.

Konstanta reakční rychlosti, což je míra reakční rychlosti, je důležitým parametrem, který se má zvýšit. Čím je tato konstanta vyšší, tím účinnější je rozkladná reakce. V mnoha případech to rovněž znamená, že vedlejší reakce proběhnou v menší míře. Rozkladná reakce se navíc může provádět v menším reaktoru, což znamená nižší investice, nebo při použití stávající reaktoru více produktů rozkladu, to znamená že může vzniknout více cykloalkanonů a cykloalkanolů. Tyto cykloalkanony a cykloalkanoly se mohou použít při výrobě ϵ -kaprolaktamu, který zase slouží jako surovina pro výrobu nylonů.

Podstata vynálezu

Cílem předmětného vynálezu je poskytnout způsob s vyšší reakční rychlostí pro rozklad cykloalkylhydroperoxidu na

požadované produkty cykloalkanon a cykloalkanol.

Tohoto cíle se dosáhne tím, že je vedle hydroxidu alkalického kovu rovněž přítomna sůl alkalického kovu (nebo více solí alkalického kovu) v množství alespoň 10 % hmotnostních, vztaženo na vodnou fázi.

Ze solí alkalického kovu, které se mohou použít k tomuto účelu, jsou to výhodně rozpustné soli alkalických kovů. Vhodnými solemi jsou uhličitany alkalických kovů a zvláště karboxyláty alkalických kovů. Výhodné jsou soli mono- a polykarboxylových kyselin s alkalickými kovy, v nichž karboxylová kyselina obsahuje 1 až 24 uhlíkových atomů; přičemž ještě výhodnější jsou části karboxylových kyselin obsahujících 1 až 12 atomů uhlíku. Z alkalických kovů jsou vhodné sodík a draslík. Výhodně je alkalickým kovem sodík. Příkladem vhodných karboxylových kyselin je kyselina octová, kyselina propionová, kyselina máselná, kyselina adipová, hexanová kyselina, pentanová kyselina, propandikarboxylová kyselina, hexandikarboxylová kyselina, kyselina stearová a kyselina kaprinová (dekanová). Zvláště výhodné je používání směsí různých karboxylových kyselin, protože jsou snadno dostupné.

Soli alkalického kovu se používají v množství alespoň 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost vodné fáze, která je přítomná vedle fáze organické, obsahující cykloalkylhydroperoxid. Hmotnostní procento se počítá na bázi solí alkalického kovu. Koncentrace soli je výhodně vyšší než 15 % hmotnostních a nižší než 35 % hmotnostních. Ještě výhodnější je používání koncentrace soli v rozmezí od 20 % hmotnostních do 35 % hmotnostních, vypočtená na bázi celkových solí. Rovněž je možné použít vyšší koncentraci

solí, například 45 % hmotnostních, což však má nevýhodu v tom, že při ochlazení zpracovávaného proudu může dojít ke krystalizaci kovových karboxylátů. Tomu se může zabránit zředěním toho procesního proudu.

Směs, obsahující cykloalkylhydroperoxid, se může získat oxidací cykloalkanu obsahujícího 5 až 12 atomů uhlíku v kruhu, například v kapalné fázi plynem, obsahujícím kyslík. Jako cykloalkan se ve výhodném provedení podle vynálezu používá cyklopentan, cyklooktan, cyklododekan a zejména cyklohexan. Směs, vzniklá oxidací, může vedle cykloalkylhydroperoxidu obsahovat i další peroxidy, například dicykloalkylperoxid.

Oxidace obvykle probíhá v kapalné fázi. Pro tento proces je možno použít plyn obsahující kyslík, například vzduch nebo čistý kyslík. Při oxidaci jsou vhodné teploty mezi 120 °C až 200 °C a výhodně se používají teploty mezi 140 °C až 190 °C.

Oxidační reakce se provádí po dobu od 5 minut do 24 hodin. Tlak musí být takový, aby se v systému udržovala kapalná fáze. Obvykle je to mezi 0,3 až 5 MPa, výhodně mezi 0,4 až 2,5 MPa.

Oxidace se ve výhodném provedení provádí kontinuálně a výhodně probíhá v sériově řazených reaktorech nebo v trubkovém reaktoru rozděleném na oddíly. Reakce obvykle probíhá se samočinným průběhem teploty, nebo se teplota reguluje. Regulace teploty obvykle probíhá odebráním reakčního tepla pomocí proudu plynu, mezilehlým chlazením, nebo jinými metodami, které jsou odborníkům pracujícím v daném oboru běžně známy. Aby se zabránilo přechodovým

kovům (které podporují rozklad cykloalkylhydroperoxidu) vstoupit do směsi, která se má oxidovat, výhodně se volí reaktory s inertními vnitřními stěnami. Například se mohou použít reaktory s vnitřními stěnami z pasivované ocele, hliníku, tantalu, skla nebo smaltu. Důležité je to zvláště u malých produkčních kapacit, u kterých je nepříznivý poměr mezi plochou stěn a obsahem kapaliny. U velkých kapacit není reaktor s inertními vnitřními stěnami potřebný. V této souvislosti je třeba uvést, že když se do oxidační směsi dostane zanedbatelné množství kovových iontů, nemá to na reakci žádný podstatný vliv a v kontextu tohoto vynálezu se může použít nekatalyzovaná oxidace cykloalkanu.

Na rozdíl od nekatalyzované reakce se při oxidaci katalyzované kovem, například kobaltem a chromem, vytváří reakční směs s relativně malým množstvím cykloalkylhydroperoxidu ve srovnání s množstvím vzniklého cykloalkanonu a cykloalkanolu. Nicméně způsob podle tohoto vynálezu je rovněž výhodný při katalyzované oxidaci, kde zůstává jen malé množství cykloalkylhydroperoxidu.

Produkt nekatalyzované oxidace cyklohexanu obvykle obsahuje alespoň srovnatelná množství (v % hmotnostních) cykloalkylhydroperoxidu a cyklohexanolu + cyklohexanonu. Směs po oxidační reakci často obsahuje množství cykloalkylhydroperoxidu, které je více než dvojnásobkem množství cyklohexanolu + cyklohexanonu. Naproti tomu katalyzovaná oxidace vytváří směs, která obsahuje méně než 50 % cyklohexylhydroperoxidu ve srovnání s hmotnostními % cyklohexanolu + cyklohexanonu. Často je přítomno i méně než 40 % cykloalkylhydroperoxidu ve srovnání s hmotnostním procentem cyklohexanolu + cyklohexanonu.

Koncentrace cyklohexylhydroperoxidu v reakční směsi po výstupu z posledního oxidačního reaktoru je obvykle mezi 0,1 % hmotnostního až 8,0 % hmotnostních. Koncentrace cykloalkanolu v této směsi činí obvykle mezi 0,1 % hmotnostního až 10 % hmotnostních. Konverze cykloalkanu činí obvykle mezi 0,5 % hmotnostního až 25 % hmotnostních. Konverze cyklohexanu obvykle činí 2 % hmotnostní až 6 % hmotnostních.

Pro rozklad cykloalkylhydroperoxidu se přidává tolik hydroxidu alkalického kovu, aby koncentrace OH^- ($[\text{OH}^-]$) ve vodné fázi po dokončení rozkladu byla alespoň 0,1 N, výhodně alespoň 0,6 N. V zásadě je možná koncentrace (OH^-) vyšší než 2 N, nemá to však žádné výhody. Tak vysoká koncentrace může vést ke vzniku vedlejších reakcí, například k aldolové kondenzaci cykloalkanonu. Množství použitého hydroxidu alkalického kovu je proto výhodně takové, aby koncentrace (OH^-) ve vodné fázi po ukončení procesu byla mezi asi 0,1 N a asi 2 N. Zvláště se použije takové množství hydroxidu, aby se dosáhlo koncentrace (OH^-) mezi 0,6 N a 1 N. Nejvhodnějšími hydroxidy pro toto provedení postupu podle vynálezu jsou hydroxid sodný a hydroxid draselný.

Rozkladná reakce se výhodně provádí v přítomnosti alespoň jednoho katalyzátoru a to kovové soli, podporující rozklad cykloalkylhydroperoxidu. Obvykle je to sůl přechodného kovu. Příkladem vhodného přechodného kovu je kobalt, chrom, mangan, železo, nikl, měď, nebo jejich směsi, například směs kobaltu a chromu. Tato sůl přechodného kovu je výhodně rozpustná ve vodě. Velmi vhodnými solemi se ukázaly být sírany a octany kovů. Množství soli přechodového kovu může být mezi 0,1 ppm až 1000 ppm počítáno jako kov, ve vztahu k hmotnosti vodné fáze. Je však rovněž možné použít

větší množství soli přechodného kovu. Výhodně se používá množství 0,1 ppm až 10 ppm kovu. Ke směsi obsahující cykloalkylhydroperoxid se sůl přechodného kovu může přidat jako vodný roztok, případně s hydroxidem alkalického kovu. Do reakční směsi se rovněž může sůl přechodného kovu přidat jako organická sůl rozpuštěná v organickém rozpouštědle. Jako organické rozpouštědlo se může použít cykloalkan odpovídající cykloalkylhydroperoxidu.

Rozkladná reakce probíhá tak, že se směs obsahující cykloalkylhydroperoxid ponechá reagovat po dobu v rozmezí od 5 do 300 minut. Doba prodlení v rozkladném reaktoru je výhodně mezi 15 až 120 minutami, přičemž potřebnou dobu může každý odborník pracující v daném oboru jednoduše určit.

Rozkladná reakce se výhodně provádí v promíchávaném tankovém reaktoru a zvláště výhodně v protiproudové koloně, vybavené mícháním.

K docilení účinného rozkladu cykloalkylhydroperoxidu je objemový poměr vodné a organické fáze v rozkladném reaktoru výhodně vyšší, než 0,2. Výhodně se využívá poměr 0,05 až 0,25. Tyto objemové poměry však nejsou kritické a odborník pracující v daném oboru je může podle potřeby libovolně upravovat.

Rozklad cykloalkylhydroperoxidu může probíhat při teplotě v rozmezí od 60 °C do 180 °C. Ve výhodném provedení podle vynálezu probíhá rozklad při teplotě v rozmezí od 60 °C do 100 °C.

Rozkladná reakce se může provádět buď za tlaku atmosférického nebo za tlaku zvýšeného. Výhodně se rozklad

cykloakylhydroperoxidu může provádět za tlaku, který je stejného řádu jako tlak použitý při oxidaci odpovídajícího cykloalkanu; rovněž však může být výhodné odpařit po oxidaci část cykloalkanu tak, že se tlak ponechá klesnout (mžikové odpaření). Pak je tlak při rozkladné reakci výhodně mezi 0,1 až 0,6 MPa, často se pak rozkladná reakce provádí za atmosférického tlaku.

Po provedení rozkladu se vodná fáze může oddělit od fáze organické. Organická fáze se pak může promývat, aby se odstranily stopové podíly zbytků solí obsažené ve vodné fázi. Tato vodná fáze se může použít znova při rozkladné reakci. V takovém případě již vodná fáze obsahuje soli mono- nebo polykarboxylových kyselin s alkalickými kovy. Karboxylové kyseliny mohou vznikat jako vedlejší produkt oxidace nebo při rozkladu, přičemž v přítomnosti alkalického kovu vzniká sůl s karboxylovou kyselinou. Opětné použití vodné fáze má výhodu v tom, že se může jednoduše nastavit a sledovat poměr mezi vodnou a organickou fází.

Destilace organické fáze případně poskytuje směs cykloalkanonu a cykloalkanolu.

Rozkladná reakce se může provádět jak kontinuálně, tak i vsázkově.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Do 250 mililitrů směsi po oxidaci cyklohexanu, obsahující na kilogram 190 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 40 mmol cyklohexanonu (ON) a 90 mmol cyklohexanolu

(OL), se přidalo při provádění tohoto postupu 107 mililitrů vodné fáze obsahující rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (1500 mmol NaOH/kg) a octan sodný (15 % hmotnostních) při teplotě 70°C. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu byla $11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d A

Postup podle příkladu 1 se opakoval tentokrát za použití přídavku 107 mililitrů vodné fáze obsahující rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (1500 mmol NaOH/kg). Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu byla $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

P ř í k l a d 2

Do 250 mililitrů směsi po oxidaci cyklohexanu, která obsahovala na kilogram 190 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 40 mmol cyklohexanonu (ON) a 90 mmol cyklohexanolu (OL), se za teploty 70 °C přidalo 107 mililitrů vodné fáze s obsahem rozpuštěného hydroxidu sodného NaOH (1500 mmol NaOH/kg), octanu sodného (15 % hmotnostních) a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (10 ppm Cr). Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu byla $13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d B

Podle tohoto postupu se opakoval postup podle příkladu 2, přičemž tentokrát se přidala vodná fáze v množství 107 mililitrů, obsahující rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (1500 mmol NaOH/kg) a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (10 ppm Cr). Rozklad CHHP se

sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu byla $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Kontinuální rozklad ve skleněném reaktoru.

Postup

K provádění těchto postupů byla použita sestava, která byla tvořena dvěma dvoustěnnými skleněnými reaktory, každý o objemu kapaliny 500 mililitrů, zařazenými sériově. Oba byly opatřeny přepážkami, míchadlem, zpětným chladičem a přepadem. Do prvního reaktoru se zaváděla čerstvá směs po oxidaci cyklohexanu a čerstvá vodná fáze. Teplota v obou reaktorech byla kontrolována dvěma nezávislými termostaty.

P ř í k l a d 3

Do prvního reaktoru se zavádělo 17,0 mililitrů/minutu směsi po oxidaci cyklohexanu, obsahující na kilogram 153 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 53 mmol cyklohexanonu (ON) a 105 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 1,95 mililitru/minutu vodné fáze s obsahem rozpuštěného hydroxidu sodného NaOH (750 mmol NaOH/kg), uhličitanu sodného Na_2CO_3 (354 mmol/kg), síranu kobaltnatého CoSO_4 (4,3 ppm Co) a dále obsahující směs sodných solí mono- a dikarboxylových kyselin (obsahující 1 až 6 atomů uhlíku) (20 % hmotnostních ve vodě). Rozklad CHHP probíhal při teplotě 69 °C v prvním reaktoru a při teplotě 66 °C v druhém reaktoru. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu, vypočtená za oběma reaktory, činila $140 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Konverze CHHP přesáhla 95 %.

P ř í k l a d 4

V postupu podle tohoto příkladu byl opakován postup podle příkladu 3, přičemž tentokrát se do prvního reaktoru zavádělo 16,7 mililitrů/minutu směsi po oxidaci cyklohexanu, která na kilogram obsahovala 182 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 42 mmol cyklohexanonu (ON) a 86 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 1,93 mililitru/minutu vodné fáze s obsahem rozpuštěného hydroxidu sodného NaOH (750 mmol NaOH/kg), uhličitanu sodného Na_2CO_3 (365 mmol/kg) a síranu kobaltnatého CoSO_4 (4,3 ppm Co) a dále obsahující směs sodných solí mono- a dikarboxylových kyselin (obsahujících 1 až 6 atomů uhlíku) (20 % hmotnostních ve vodě). Rozklad CHHP probíhal za teploty 67°C v prvním reaktoru a za teploty 66 °C v druhém reaktoru. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu, vypočtená za oběma reaktory, činila $131 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Konverze CHHP přesáhla 95 %.

P ř í k l a d 5

V tomto provedení byl opakován postup podle příkladu 3, přičemž tentokrát se do prvního reaktoru zavádělo 16,9 mililitru/minutu směsi po oxidaci cyklohexanu, která na kilogram obsahovala 182 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 42 mmol cyklohexanonu (ON) a 86 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 1,90 mililitru/minutu vodné fáze, která obsahovala rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (750 mmol NaOH/kg), uhličitan sodný Na_2CO_3 (375 mmol Na_2CO_3 /kg), síran kobaltnatý CoSO_4 (4,3 ppm Co) a dále směs sodných solí mono- a dikarboxylových kyselin (obsahujících 1 až 6 atomů uhlíku) (15 % hmotnostních ve vodě). Rozklad CHHP probíhal při

teplotě 67 °C v prvním reaktoru a při teplotě 66 °C v druhém reaktoru. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu činila $110 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Konverze CHHP přesahovala 93 %.

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d C

Při provádění tohoto postupu se opakuje postup podle příkladu 3, přičemž do prvního reaktoru se zavádělo 16,6 mililitrů/minutu směsi po oxidaci cyklohexanu, která na kilogram obsahovala 153 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 53 mmol cyklohexanonu (ON) a 105 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 1,94 mililitru/minutu vodné fáze, která obsahovala rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (750 mmol NaOH/kg), uhličitan sodný Na_2CO_3 (365 mmol/kg), a síran kobaltnatý CoSO_4 (4,3 ppm Co). Rozklad CHHP probíhal při teplotě 69 °C v prvním reaktoru a při teplotě 66 °C ve druhém reaktoru. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu, vypočítaná za oběma reaktory, činila $60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Konverze CHHP byla nižší než 87 %.

Postupy s kontinuálním rozkladem za zvýšeného tlaku

K provádění těchto postupů byla použita sestava, která byla tvořena reaktorem z oceli Cr/Ni s objemem kapaliny 1000 mililitrů. Reaktor byl opatřen přepážkami, míchadlem, zpětným chladičem a přepadem. Čerstvá směs po oxidaci cyklohexanu a čerstvá vodná fáze se zaváděly dvěma nezávislými čerpadly. Teplota v reaktoru byla kontrolována termostatem.

P ř í k l a d 6

Podle tohoto postupu se do reaktoru se zavádělo 75,3 mililitrů/minutu směsi po oxidaci cyklohexanu, obsahující na kilogram 153 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 53 mmol cyklohexanonu (ON) a 105 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 15,6 mililitru/minutu vodné fáze s obsahem rozpuštěného hydroxidu sodného NaOH (625 mmol NaOH/kg), uhličitanu sodného Na_2CO_3 (445 mmol/kg), síranu kobaltnatého CoSO_4 (10 ppm Co) a dále obsahující směs sodných solí mono- a dikarboxylových kyselin (obsahujících 1 až 6 atomů uhlíku) (15 % hmotnostních ve vodě). Rozklad CHHP probíhal při teplotě 85 °C. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu činila $1,97 \text{ min}^{-1}$ (při teplotě 90 °C byla tato hodnota $2,63 \text{ min}^{-1}$). Konverze CHHP přesahovala 95 %.

P ř í k l a d 7

Podle tohoto postupu se do reaktoru zavádělo 75,3 mililitrů/minutu směsi po oxidaci cyklohexanu, obsahující na kilogram 153 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 53 mmol cyklohexanonu (ON) a 105 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 15,6 mililitru/minutu vodné fáze, která obsahovala rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (935 mmol NaOH/kg), síran kobaltnatý CoSO_4 (10 ppm Co) a octan sodný (12 % hmotnostních ve vodě). Rozklad CHHP probíhal při teplotě 105 °C. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu činila $5,65 \text{ min}^{-1}$ (hodnota této konstanty byla $2,49 \text{ min}^{-1}$ při teplotě 90 °C). Konverze CHHP přesáhla 98 %.

P ř í k l a d 8

Při provádění tohoto postupu se do reaktoru zavádělo 76,5 mililitrů/minutu směsi po oxidaci cyklohexanu, obsahující na kilogram 153 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 53 mmol cyklohexanonu (ON) a 105 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 15,3 mililitru/minutu vodné fáze, která obsahovala rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (750 mmol NaOH/kg), uhličitan sodný Na_2CO_3 (315 mmol/kg), síran kobaltnatý CoSO_4 (10 ppm Co) a dále směs sodných solí mono- a dikarboxylových kyselin (obsahující 1 až 6 atomů uhlíku) (25 % hmotnostních ve vodě). Rozklad CHHP probíhal při teplotě 85 °C. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu činila $1,78 \text{ min}^{-1}$ (hodnota této konstanty byla $2,37 \text{ min}^{-1}$ při teplotě 90°C). Konverze CHHP přesáhla 95 %.

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d D

Podle tohoto postupu se do reaktoru zavádělo 74,5 mililitrů/minutu směsi po oxidaci cyklohexanu, obsahující na kilogram 153 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 53 mmol cyklohexanonu (ON) a 105 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 15,0 mililitrů/minutu vodné fáze, která obsahovala rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (660 mmol NaOH/kg), uhličitan sodný Na_2CO_3 (420 mmol/kg), síran kobaltnatý CoSO_4 (10 ppm Co). Rozklad CHHP probíhal při teplotě 96 °C. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu činila $0,45 \text{ min}^{-1}$ ($0,32 \text{ min}^{-1}$ při teplotě 90°C). Konverze CHHP byla nižší než 85 %.

Porovnávací příklad E

Podle tohoto provedení se do reaktoru zavádělo 74,5 mililitrů/min směsi po oxidaci cyklohexanu, obsahující na kilogram 153 mmol cyklohexylhydroperoxidu (CHHP), 53 mmol cyklohexanonu (ON) a 105 mmol cyklohexanolu (OL). Dále se přidávalo 15,0 mililitrů/minutu vodné fáze, která obsahovala rozpuštěný hydroxid sodný NaOH (1600 mmol NaOH/kg), uhličitan sodný Na_2CO_3 (630 mmol/kg), síran kobaltnatý CoSO_4 (10 ppm Co). Rozklad CHHP probíhal při teplotě 95°C. Rozklad CHHP se sledoval pomocí jodometrické titrace. Konstanta rychlosti prvního řádu činila $0,97 \text{ min}^{-1}$ ($0,73 \text{ min}^{-1}$ při teplotě 90°C). Konverze CHHP byla nižší než 92 %.

č.j.	180171
poř.č.	96
datum	
podpis	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob rozkladu směsi, obsahující cykloalkylhydroperoxid, v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu rozpuštěného ve vodné fázi, vyznačující se tím, že vedle hydroxidu alkalického kovu je přítomno nejméně 10 % hmotnostních, vztaženo na vodnou fázi, jedné nebo více solí alkalického kovu.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že solemi alkalického kovu jsou uhličitany alkalického kovu, nebo soli alkalického kovu s mono- a polykarboxylovými kyselinami, kde část monokarboxylové kyseliny, nebo polykarboxylové kyseliny obsahuje 1 až 24 atomů uhlíku.
3. Způsob podle některého z nároků 1 nebo 2, vyznačující se tím, že alkalickým kovem je sodík nebo draslík.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že koncentrace soli je nižší než 45 % hmotnostních, vztaženo na vodnou fázi, která je přítomna vedle fáze obsahující cykloalkylhydroperoxid.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že koncentrace soli činí 20 až 35 % hmotnostních.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že se používá takové množství hydroxidu alkalického kovu, aby na konci rozkladné reakce byla přítomna koncentrace OH^- mezi 0,1 až 2 N.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že během rozkladu je rovněž přítomno mezi 0,1 až 1000 ppm soli přechodného kovu, podporující rozklad.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že směs, obsahující cykloalkylhydroperoxid, byla získána oxidací odpovídajícího cykloalkanu při teplotě mezi 120 až 200 °C a při tlaku mezi 0,3 a 5 MPa v nepřítomnosti katalyzátoru oxidace.
