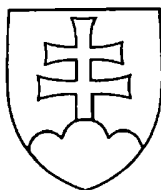


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **22. 6. 2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **00/08323**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **28. 6. 2000**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **FR**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **1. 7. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **7/2003**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/FR01/01976**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/00588**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1846-2002

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**C07C 51/31,
C07C 55/02,
C07C 55/14,
B01J 23/84,
B01J 23/86,
B01J 23/889**

(71) Prihlasovateľ: **RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES, Saint-Fons, FR;**

(72) Pôvodca: **Fache Eric, Caluire et Cuire, FR;**

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob oxidácie uhl'ovodíkov, alkoholov a/alebo ketónov**

(57) Anotácia:

Tento vynález sa týka oxidácie uhl'ovodíkov na zodpovedajúce karboxylové kyseliny, alkoholy a/alebo ketóny alebo oxidácie alkoholov a/alebo ketónov na zodpovedajúce karboxylové kyseliny s využitím kyslíka alebo plynu s obsahom kyslíka. Konkrétnejšie sa vynález zaoberá spôsobom oxidácie uhl'ovodíkov, alkoholov a/alebo ketónov s využitím kyslíka alebo plynu s obsahom kyslíka, v kvapalnej fáze a za prítomnosti katalyzátora rozpusteného v reakčnom médiu, pričom katalyzátor obsahuje aspoň jednu rozpustnú zlúčeninu mangánu a/alebo kobaltu, aspoň jednu rozpustnú zlúčeninu chrómu a aspoň jednu rozpustnú zlúčeninu železa.

Spôsob oxidácie uhľovodíkov, alkoholov a/alebo ketónov

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka oxidácie uhľovodíkov na zodpovedajúce karboxylové kyseliny, alkoholy a/alebo ketóny alebo oxidácie alkoholov a/alebo ketónov na zodpovedajúce karboxylové kyseliny s využitím kyslíka alebo plynu s obsahom kyslíka.

Doterajší stav techniky

Priama oxidácia uhľovodíkov, konkrétne cykloalkánov, s kyslíkom v prítomnosti katalyzátora je proces, ktorý sa študuje už dlhý čas. Dôvody na to spočívajú v skutočnosti, že tento spôsob by bol viditeľne výhodný v tom, že obchádza použitie oxidačných činidiel, ako je napríklad kyselina dusičná používaná v jednom z krokov v súčasných priemyselných procesoch, čo by znížilo nutnosť zaoberať sa spracovaním vznikajúcich oxidov dusíka.

V mnohých variantoch takejto katalytickej oxidácie kyslíkom sa najčastejšie používa kobaltový katalyzátor.

Napríklad, americký patent US-A-2,223,493, publikovaný v decembri 1940, opisuje oxidáciu cyklických uhľovodíkov na zodpovedajúce dikarboxylové kyseliny v kvapalnej fáze, všeobecne zahŕňajúcej kyselinu octovú pri teplotách najmenej 60 °C, využitím plynu obsahujúceho kyslík a v prítomnosti oxidačného katalyzátora, ako sú zlúčeniny kobaltu.

Americký patent US-A-4,902,827, publikovaný vo februári 1990, opisuje zlepšenú oxidáciu cyklohexánu vzduchom na kyselinu adipovú v kvapalnej fáze obsahujúcej kyselinu octovú pri teplotách od 80 °C do 160 °C a v prítomnosti rozpustnej

zlúčeniny kobaltu a rozpustnej zlúčeniny zirkónia a/alebo hafnia.

Nedávno sa v EP-A-0,694,333 doporučilo, v súvislosti s oxidáciou uhľovodíkov kyslíkom, použitie katalyzátora obsahujúceho soľ kobaltu a železitú soľ.

Použitie katalyzátora obsahujúceho soľ chrómu kvôli zvýšeniu selektivity sa tak isto doporučilo v patente EP 0,870,751.

Ďalší bežný katalyzátor pre túto oxidačnú reakciu, ktorý môžeme spomenúť, je mangán.

Z ekonomických dôvodov, ale tiež kvôli ľahšiemu čisteniu produktov, sa preferuje pracovať s takou koncentráciou katalyzátora, ktorá je čo najnižšia. Mangán je teda výhodný katalyzátor pri oxidácii cyklohexánu.

Avšak prišlo sa na to, že aj keď selektivity dosahované s dosiaľ známymi, skôr opísanými katalytickými systémami, sú prijateľné, výrobná účinnosť týchto procesov potrebuje ďalšie zlepšenie vedúce k možnosti využitia týchto procesov v priemyselnom meradle.

Podstata vynálezu

Práve dosiahnutie tohto je predmetom predkladaného vynálezu. Konkrétnejšie, vynález opisuje spôsob oxidácie uhľovodíkov, alkoholov a/alebo ketónov s využitím kyslíka alebo plynu obsahujúceho kyslík v kvapalnej fáze a v prítomnosti katalyzátora rozpusteného v reakčnom médiu, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor zahŕňa aspoň jednu rozpustnú soľ mangánu a/alebo kobaltu, aspoň jednu rozpustnú soľ chrómu a aspoň jednu rozpustnú soľ železa.

Uhľovodíky, ktoré sa používajú ako východiskové substráty v spôsobe podľa tohto vynálezu, sú konkrétne alkány, cykloalkány, alkylaromatické uhľovodíky, alkény a cykloalkény obsahujúce od 3 do 20 uhlíkových atómov.

Medzi týmito uhľovodíkmi sú najdôležitejšie cykloalkány, najmä také, ktoré majú kruh obsahujúci od 5 do 12 uhlíkových atómov, pretože ich oxidácia vedie k dikarboxylovým kyselinám alebo k intermediátom ako sú cykloalkanoly a cykloalkanóny.

Uhľovodík, ktorý je najvýhodnejší, je cyklohexán, jeho oxidácia vedie ku kyseline adipovej, jednej zo základných zložiek polyamidu 6,6, ale môže tiež viesť k cyklohexanónu, vedúcemu ku kaprolaktamu a tým aj k polyamidu 6.

Proces podľa tohto vynálezu môže byť tiež použitý na oxidáciu intermediálnych alkoholov a ketónov, najmä cykloalkanolov a cyklohexanolov obsahujúcich od päť do dvanásť uhlíkových atómov, na prípravu zodpovedajúcich dikarboxylových kyselín.

V nasledujúcom texte bude detailnejšie opísaný spôsob oxidácie podľa tohto vynálezu, konkrétne oxidácia uhľovodíkov, najmä cykloalkánov a výhodne oxidácia cyklohexánu.

Katalytický systém obsahujúci mangán a/alebo kobalt, chróm a železo umožňuje prípravu kyseliny adipovej priamo s dobrou selektivitou a zvýšenou účinnosťou, keď sa uskutočňuje oxidácia cyklohexánu. Tieto katalytické vlastnosti sú viditeľne veľmi výhodné na priemyselné využitie tejto oxidačnej reakcie.

Katalytický systém obsahuje buď aspoň jednu zlúčeninu mangánu, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú napríklad (počet vymenovaných príkladov nie je limitujúci) zo skupiny obsahujúcej chlorid mangánu, bromid mangánu, dusičnan mangánu a mangánové karboxyláty, napr. tetrahydrát acetátu

mangánu, propionát mangánu, adipát mangánu, glutarát mangánu alebo sukcinát mangánu, alebo aspoň jednu zlúčeninu kobaltu, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú napr. (počet vymenovaných príkladov nie je limitujúci) chlorid kobaltu, bromid kobaltu, dusičnan kobaltu a kobaltové karboxyláty, napr. tetrahydrát acetátu kobaltu, propionát kobaltu, adipát kobaltu alebo sukcinát kobaltu.

Katalyzátor tiež obsahuje aspoň jednu zlúčeninu chrómu, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú (počet vymenovaných príkladov nie je limitujúci) zo skupiny obsahujúcej chlorid chrómu, bromid chrómu, dusičnan chrómu a karboxylát chrómu, napr. acetát chrómu, propionát chrómu, adipát chrómu, glutarát chrómu alebo sukcinát chrómu a minerálne alebo organické soli kyseliny chrómovej.

Katalyzátor tiež obsahuje aspoň jednu zlúčeninu železa, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú (počet vymenovaných príkladov nie je limitujúci) zo skupiny obsahujúcej halogenidy železa, dusičnan železa, karboxyláty železa, napr. acetát železa, propionát železa, sukcinát železa, glutarát železa alebo adipát železa a cheláty železa, napr. acetylacetáty železa.

Nakoniec, katalyzátor môže tiež obsahovať aspoň jednu zlúčeninu zirkónia a/alebo hafnia, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú (počet vymenovaných príkladov nie je limitujúci) zo skupiny obsahujúcej chlorid zirkónia, bromid zirkónia, dusičnan zirkónia a karboxyláty zirkónia, napríklad acetát zirkónia, propionát zirkónia, adipát zirkónia, glutarát zirkónia alebo sukcinát zirkónia a hafnium chlorid, hafnium bromid, hafnium nitrát, a hafnium karboxyláty, napríklad hafnium acetát, hafnium propionát, hafnium adipát, hafnium glutarát alebo hafnium sukcinát.

Molárne pomery medzi mangánom a/alebo kobaltom, chrómom a železom v katalytickom systéme sa môžu pohybovať v širokom rozmedzí. Je teda možné použiť Mn a/alebo Co/Cr/Fe molárne pomery, ktoré sú výhodne medzi 1/0,00001/0,0001 a 1/100/100, výhodne medzi 1/0,001/0,01 a 1/10/10.

Množstvá zirkónia alebo hafnia, ak sú prítomné, sa môžu pohybovať v molárnych pomeroch relatívne k mangánu alebo kobaltu, ktoré sú podobné skôr uvedeným hodnotám pre chróm.

Katalyzátor sa môže získať *in situ* dodaním zlúčeniny mangánu a/alebo zlúčeniny kobaltu, chrómu, železa a prípadne zirkónia alebo hafnia do reakčného média. Môže sa tiež pripraviť v čase použitia zmiešaním spomenutých zlúčenín v pomeroch vyžadovaných na získanie požadovaných molárnych pomerov Mn a/alebo Co/Cr/Fe prípadne Zr a/alebo Hf. Výhodne sa táto zmes pripravuje využitím rozpúšťadla, výhodne podobného rozpúšťadla, aké sa používa na oxidačnú reakciu alebo priamo toho istého rozpúšťadla.

Množstvo katalyzátora, vyjadrené ako hmotnostné percentá kovových prvkov (mangán, kobalt, chróm, železo a prípadne zirkónium alebo hafnium) ku reakčnej zmesi, sa všeobecne pohybuje medzi 0,0001 % a 5 % a výhodne medzi 0,001 % a 2 % bez toho, že by tieto hodnoty boli kritické. Avšak katalyzátor musí mať aktivitu, ktorá je dostatočná bez toho, aby bolo treba používať prílišné množstvo katalyzátora. Dôvody na to spočívajú v tom, že katalyzátor sa musí oddeliť od finálneho reakčného média a musí sa recyklovať.

Tak isto je výhodné použiť zlúčeninu, ktorá iniciuje oxidačnú reakciu. Iniciátormi sú často hydroperoxydy, napríklad cyklohexylhydroperoxid alebo *terc*-butylhydroperoxid. Sú to tiež ketóny alebo aldehydy, napríklad cyklohexanón, ktorý je jednou zo zlúčenín vznikajúcich počas oxidácie cyklohexánu alebo acetaldehydu. Všeobecne iniciátor reprezentuje od 0,01 %

do 20 % hmotnosti relatívne k hmotnosti použitej reakčnej zmesi, bez toho, aby boli tieto hodnoty kriticky dôležité. Iniciátor je užitočný predovšetkým pri naštartovaní oxidácie a keď sa uskutočňuje oxidácia cyklohexánu pri teplote 120 °C. Iniciátor sa môže zaviesť od začiatku reakcie.

Kvapalné reakčné médium výhodne obsahuje rozpúšťadlo, ktoré je aspoň čiastočným rozpúšťadlom pre karboxylovú kyselinu a/alebo alkohol a/alebo ketón, ktorého príprava sa uskutočňuje pomocou spôsobu oxidácie podľa tohto vynálezu. Toto rozpúšťadlo môže mať rôznu povahu za predpokladu, že nie je významne oxidovateľné v reakčných podmienkach. Môže sa vybrať predovšetkým z polárnych protických rozpúšťadiel a polárnych aprotických rozpúšťadiel. Polárne protické rozpúšťadlá, ktoré sa môžu spomenúť, napríklad karboxylové kyseliny obsahujúce iba primárne alebo sekundárne vodíkové atómy, najmä kyseliny obsahujúce od 2 do 9 uhlíkových atómov, perfluóralkylkarboxylové kyseliny ako napríklad kyselina trifluóroctová a alkoholy ako je *tert*-butanol. Polárne aprotické rozpúšťadlá, ktoré môžeme spomenúť, sú napríklad nižšie alkylestery (= alkylový radikál obsahujúci od 1 do 4 uhlíkových atómov) alebo karboxylové kyseliny, najmä alifatické karboxylové kyseliny obsahujúce od 2 do 9 uhlíkových atómov alebo perfluóralkylkarboxylové kyseliny, tetrametylénsulfón (alebo sulfolán), acetonitril, halogenované uhľovodíky, ako sú dichlórmétán a ketóny, ako napríklad acetón.

Kyselina octová sa výhodne používa ako rozpúšťadlo na oxidačné reakcie cyklohexánu. Je výhodné použiť katalyzátor, ktorého mangánové a chrómové zložky sú vo forme zlúčenín odvodených od karboxylových kyselín použitých ako rozpúšťadlo za predpokladu, že spomenuté zlúčeniny sú rozpustné v reakčnom médiu. Výhodne sa používajú acetát mangánu, acetát chrómu a acetát železa, hlavne zo skôr uvedených dôvodov.

Rozpúšťadlo podľa už skôr uvedenej definície všeobecne reprezentuje od 1 % do 99 % hmotnosti reakčného média, výhodne od 10 % do 90 % a ešte výhodnejšie od 20 % do 80 %.

Oxidácia sa môže uskutočňovať v prítomnosti vody zavedenej od začiatočného štádia procesu.

Teplota, pri ktorej sa oxidácia uskutočňuje, je premenná, závisí najmä od použitého substrátu. Teplota je všeobecne medzi 50 °C a 200 °C a výhodne medzi 80 °C a 140 °C.

Tlak nie je kriticky dôležitým faktorom spôsobu oxidácie podľa tohto vynálezu. Môže byť nižší, rovný alebo vyšší ako je atmosférický tlak. Všeobecne sa bude pohybovať medzi 0,1 MPa (1 bar) a 20 MPa (200 bar) bez toho, aby boli tieto hodnoty záväzné.

Môže sa použiť kyslík, vzduch obohatený kyslíkom, vzduch ochudobnený o kyslík alebo kyslík nariadený inertným plynom.

Nasledujúce príklady majú za úlohu tento vynález bližšie ilustrovať.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Ďalej uvedené reakčné činidlá sa uviedli do 1,5 l titánového autoklávu vybaveného ohrevom pomocou ohrevného hniezda, chladením, turbomixérom a prostriedkami na uvádzanie a odvod plynu a na reguláciu tlaku, pričom sa autokláv vopred prepláchol dusíkom:

292,5 g cyklohexánu

357,0 g kyseliny octovej

3,4 g cyklohexanónu

4,16 g (16,7 mmol Co) vo forme tetrahydrátu acetátu kobaltu

0,162 g (0,74 mmol Cr) vo forme dihydrátu acetátu chrómu

0,183 g (3,2 mmol Fe) vo forme acetylacetonátu železa

0,8 g vody

Po uzavretí reaktora sa obsah miešal rýchlosťou 1000 otáčok za minútu, tlak dusíka sa ustálil na 2 MPa (20 bar) pri 20 °C a zapol sa ohrev. Teplota reakčnej zmesi dosiahla 105 °C v priebehu 20 minút. Dusík sa nahradil vzduchom obsahujúcim 5 % kyslíka pod tlakom 2 Mpa (20 bar). Normálny prietok vzduchu bol 250 l/hod. Po krátkom čase (niekoľko minút) bez spotreby kyslíka teplota stúpila o niekoľko stupňov a začal sa spotrebúvať kyslík. Obsah kyslíka vo vzduchu sa postupne zvyšoval na hodnotu 21 %. Obsah kyslíka vo vzduchu opúšťajúcom reaktor zostával nižší ako 5 %.

Po reakčnom čase 76 minút sa spotrebovalo 52,8 normálnych litrov kyslíka, čo zodpovedá stupňu konverzie cyklohexánu okolo 20 %.

Po ukončení prebublávania vzduchu a ochladení obsahu na 70 °C sa reakčná zmes analyzovala kvôli určeniu stupňa konverzie a selektivity. Tieto analýzy sú uskutočňované pomocou plynovej chromatografie (termín „selektivita“ - ST - označuje molárny pomer, vyjadrený ako percentuálne číslo nameraných mólov látky vzťahnutých na teoretické množstvo mólov látky vypočítané zo skutočne premeneného množstva mólov cyklohexánu).

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	20,7 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	6,3 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	4,9 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	67,1 %

ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	78,3 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	
	85,8 %

Príklad 2 - porovnávací

Príklad 1 sa opakoval v rovnakom reaktore a v rovnakých technologických podmienkach, využitím nasledujúcich čínidiel:

292,5 g cyklohexánu
 357,0 g kyseliny octovej
 3,4 g cyklohexanónu
 4,0 g (16,2 mmol Co) vo forme tetrahydrátu acetátu kobaltu
 0,157 g (0,64 mmol Cr) vo forme dihydrátu acetátu chrómu
 0,6 g vody

Reakčný čas na dosiahnutie rovnakého stupňa konverzie bol 95 minút namiesto 76 minút v príklade 1.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	21,1 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	5,1 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	3,4 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	70,9 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	79,4 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	
	85,7 %

Tento test jasne ukazuje vplyv železa na aktivitu katalyzátora. Konkrétne na získanie podobného stupňa konverzie cyklohexánu sa reakčný čas skrátil v Príklade 1 o 25 %, pričom selektivita voči kyseline adipovej sa zachovala.

Príklad 3 - porovnávací

Príklad 1 sa opakoval v rovnakom reaktore a v rovnakých technologických podmienkach, využitím nasledujúcich činidiel:

292,5 g cyklohexánu
 357,0 g kyseliny octovej
 3,4 g cyklohexanónu
 4,17 g (16,7 mmol Co) vo forme tetrahydrátu acetátu kobaltu
 0,8 g vody

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	20,3 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	11,6 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	4,5 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	61,9%
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	78,2 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	85,4 %

Tento efekt ukazuje v porovnaní s Príkladom 1 pozitívny vplyv prítomnosti železa a chrómu na selektivitu a výrobnú účinnosť katalyzátora.

Príklad 4

Príklad 1 sa opakoval v rovnakom reaktore a v rovnakých technologických podmienkach, využitím nasledujúcich činidiel:

292,5 g cyklohexánu
 357,0 g kyseliny octovej
 3,4 g cyklohexanónu
 4,13 g (16,6 mmol Co) vo forme tetrahydrátu acetátu kobaltu
 0,2325 g (1,06 mmol Cr) vo forme dihydrátu acetátu chrómu
 1,086 g (3,1 mmol Fe) vo forme acetylacetonátu železa
 0,8 g vody

Reakčný čas bol 73 minút.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	20,3 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	9,8 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	2,5 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	68,8 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	78,3 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	85,3 %

Príklad 5 - porovnávací

Príklad 1 sa opakoval v rovnakom reaktore a v rovnakých technologických podmienkach, využitím nasledujúcich činidiel:

292,5 g cyklohexánu
 357,0 g kyseliny octovej
 3,4 g cyklohexanónu
 4,0 g (16,1 mmol Co) vo forme tetrahydrátu acetátu kobaltu
 0,309 g (1,25 mmol Cr) vo forme dihydrátu acetátu chrómu
 0,6 g vody

Reakčný indukčný čas bol 50 minút a reakčný čas bol 160 minút.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	17,0 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	4,6 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	1,7 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	74,3 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	77,2 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo	

vzniknutým dikyselinám:

83,4 %

Tento príklad ukazuje v porovnaní s Príkladom 4 pozitívny vplyv kombinácie železa a chrómu na výrobnú účinnosť bez toho, aby sa významne ovplyvnila selektivita.

Príklad 6

Ďalej uvedené reakčné činidlá sa uviedli do 1,5 l titano-
vého autoklávu vybaveného ohrevom pomocou ohrevného hniezda,
chladením, turbomixérom a prostriedkami na uvádzanie a odvod
plynu a na reguláciu tlaku, pričom sa autokláv vopred preplá-
chol dusíkom:

292,5 g cyklohexánu

357,0 g kyseliny octovej

3,67 g cyklohexanónu

4,13 g (16,6 mmol Co) vo forme tetrahydrátu acetátu ko-
baltu

0,1595 g (0,73 mmol Cr) vo forme dihydrátu acetátu chrómu

1,0895 g (3,1 mmol Fe) vo forme acetylacetonátu železa

0,8 g vody

Po uzavretí reaktora sa obsah miešal rýchlosťou 1000
otáčok za minútu, tlak dusíka sa ustálil na 2 MPa (20 bar) pri
20 °C a zapol sa ohrev. Teplota reakčnej zmesi dosiahla 105 °C
v priebehu 20 minút. Dusík sa nahradil vzduchom obsahujúcim
5 % kyslíka pod tlakom 2 MPa. Normálny prietok vzduchu bol
250 l/hod. Po krátkom čase (niekoľko minút) bez spotreby
kyslíka teplota stúpala o niekoľko stupňov a kyslík sa začal
spotrebúvať. Obsah kyslíka vo vzduchu sa postupne zvyšoval na
hodnotu 21 %. Obsah kyslíka vo vzduchu opúšťajúcom reaktor
zostával nižší ako 5 %.

Po spotrebovaní 50 l kyslíka, čo zodpovedá stupňu konver-
zie cyklohexánu okolo 20 %, sa začal kontinuálny nástrek
roztoku kyseliny octovej obsahujúceho 1,1 % hmotn. tetrahy-

drátu acetátu kobaltu, 0,043 % hmotn. dihydrátu acetátu chrómu a 0,3 % hmotn. acetylacetonátu železa rýchlosťou 3,9 ml/min a nástrek 4,3 ml/min cyklohexánu do kvapalnej fázy.

Spotreba kyslíka v priebehu injekčnej periódy je 0,6 l/min.

Po ukončení prebublávania vzduchom a ukončení nástreku činidiel sa reakčná zmes ochladí na 70 °C. Reakčná zmes sa analyzovala kvôli určeniu stupňa konverzie a selektivity. Tieto analýzy sú uskutočňované pomocou plynovej chromatografie.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	19,6 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	6,5 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	6,0 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	65,3 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	77,8 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	85,1 %

Produkčná účinnosť katalyzátora je 60,6 g kyseliny adipovej na liter za hodinu.

Príklad 7 - porovnávací

Príklad 6 sa opakoval v rovnakom reaktore a v rovnakých technologických podmienkach, iba s vylúčením zlúčeniny železa z reakcie využitím nasledujúcich činidiel:

Spotreba kyslíka v priebehu nástrekovej periódy bola 0,44 l/min.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	18,2 %
-----------------------------------	--------

ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	5,1 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	4,8 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	69,5 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	79,4 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	85,0 %

Produkčná účinnosť katalyzátora je 47,5 g kyseliny adipovej na liter za hodinu.

Príklad 8 - porovnávací

Príklad 7 sa opakoval v rovnakom reaktore a v rovnakých technologických podmienkach, iba s vylúčením zlúčeniny železa a chrómu z reakcie využitím nasledujúcich činidiel:

Spotreba kyslíka v priebehu nástrekovej periódy bola 0,55 l/min.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	18,5 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	10,8 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	5,8 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	61,6 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	78,2 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	84,0 %

Produkčná účinnosť katalyzátora je 56,5 g kyseliny adipovej na liter za hodinu.

Príklad 9 - porovnávací

Neskôr uvedené činidlá sa uviedli do 125 ml titanového autoklávu vybaveného ohrevným hniezdom, turbomixérom a zariadením na vháňanie plynu a reguláciu tlaku:

21,25 g (253 mmol) cyklohexánu
 27,35 g kyseliny octovej
 0,26 g (2,65 mmol) cyklohexanónu
 0,0357 g (0,146 mmol Mn) vo forme tetrahydrátu acetátu mangánu
 0,011 g (0,04 mmol Cr) vo forme dihydrátu acetátu chrómu

Po uzavretí reaktora sa obsah miešal rýchlosťou 1000 otáčok za minútu, tlak vzduchu sa nastavil na 10 MPa (100 bar) pri 20 °C a reaktor sa zahrieval. Teplota dosiahla 105 °C v priebehu 10 minút a táto teplota sa udržiavala ďalších 150 minút.

Po ochladení a vyrovnaní tlakov reakčná zmes pozostávala z dvoch fáz, ktoré sa homogenizovali prídavkom kyseliny octovej.

Takto vzniknutá homogenizovaná zmes sa kvantifikovala pomocou plynovej chromatografie.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	14,9 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	19,4 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	0,0 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	50,0 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	69,4 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	77,6 %

Príklad 9 sa opakoval, avšak s využitím katalytického systému s nasledujúcim zložením:

0,3107 g (1,247 mmol Co) vo forme tetrahydrátu acetátu kobaltu

0,0119 g (0,012 mmol Cr) vo forme dihydrátu acetátu chrómu

0,0861 g (0,244 mmol Fe) vo forme acetylacetonátu železa

0,0525 g (0,149 mmol Mn) vo forme acetylacetonátu manganitého (III).

Zmes sa udržiavala na 105 °C počas 45 minút.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	12,1 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	9,5 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	8,1 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	67,0 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	85,6 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	85,5 %

Príklad 11

Príklad 10 sa opakoval, avšak s využitím katalytického systému s nasledujúcim zložením:

0,3135 g (1,258 mmol Co) vo forme tetrahydrátu acetátu kobaltu

0,0114 g (0,0113 mmol Cr) vo forme dihydrátu acetátu chrómu

0,0828 g (0,234 mmol Fe) vo forme acetylacetonátu železa

0,0522 g (0,148 mmol Mn) vo forme acetylacetonátu manganitého (III).

0,0059 g (0,0121 mmol Zr) vo forme acetylacetonátu zirkónia.

Získali sa nasledujúce výsledky:

stupeň konverzie (DC) cyklohexánu	11,7 %
ST cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	8,8 %
ST cyklohexanón ku premenenému cyklohexánu	9,4 %
ST kyseliny adipovej ku premenenému cyklohexánu	67,4 %
ST kyseliny adipovej + cyklohexanón + cyklohexanol ku premenenému cyklohexánu	85,6 %
molárny pomer kyseliny adipovej ku celkovo vzniknutým dikyselinám:	85,7 %

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob oxidácie uhľovodíkov, alkoholov a/alebo ketónov na karboxylové kyseliny použitím kyslíka alebo plynu s obsahom kyslíka v kvapalnej fáze v rozpúšťadle vybranom zo skupiny polárnych protických rozpúšťadiel a polárnych aprotických rozpúšťadiel a v prítomnosti katalyzátora rozpusteného v reakčnom médiu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje rozpustnú zlúčeninu mangánu a/alebo kobaltu, rozpustnú zlúčeninu chrómu a rozpustnú zlúčeninu železa.
2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uhľovodík použitý ako východiskový substrát je vybraný z cykloalkánov, ktoré majú kruh obsahujúci od 5 do 12 uhlíkových atómov, a výhodne je to cyklohexán.
3. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že alkohol a/alebo ketón použitý ako východiskový substrát sú vybrané z cykloalkanolov a cykloalkanónov, ktoré majú kruh obsahujúci od 5 do 12 uhlíkových atómov, a výhodne sú to cyklohexanol a/alebo cyklohexanón.
4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje aspoň jednu zlúčeninu mangánu, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú zo skupiny obsahujúcej chlorid mangánu, bromid mangánu, dusičnan mangánu a karboxyláty mangánu, napr. tetrahydrát acetátu mangánu, propionát mangánu, adipát mangánu, glutarát mangánu a sukcinát mangánu.
5. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje aspoň jednu zlúčeninu kobaltu, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú zo skupiny obsahujúcej chlorid kobaltu, bromid kobaltu, dusičnan kobaltu a karboxyláty kobaltu, napr. acetát kobaltu,

propionát kobaltu, adipát kobaltu, glutarát kobaltu a sukcinát kobaltu.

6. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 5, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje aspoň jednu zlúčeninu chrómu, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú zo skupiny obsahujúcej chlorid chrómu, bromid chrómu, dusičnan chrómu a karboxyláty chrómu, napr. acetát chrómu, propionát chrómu, adipát chrómu, glutarát chrómu a sukcinát chrómu a minerálne alebo organické soli kyseliny chrómovej.

7. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 6, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje aspoň jednu zlúčeninu železa, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, vybranú zo skupiny obsahujúcej chlorid železa, bromid železa, dusičnan železa a karboxyláty železa, napr. acetát železa, propionát železa, adipát železa, glutarát železa a sukcinát železa.

8. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y - z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje rozpustnú zlúčeninu zirkónia alebo hafnia.

9. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zlúčenina zirkónia, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, je vybraná zo skupiny obsahujúcej chlorid zirkónia, bromid zirkónia, dusičnan zirkónia a karboxyláty zirkónia, napríklad acetát zirkónia, propionát zirkónia, adipát zirkónia, glutarát zirkónia alebo sukcinát zirkónia.

10. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zlúčenina hafnia, ktorá je rozpustná v reakčnom médiu, je vybraná zo skupiny obsahujúcej chlorid hafnia, bromid hafnia, dusičnan hafnia a karboxyláty hafnia, napríklad acetát hafnia, propionát hafnia, adipát hafnia, glutarát hafnia alebo sukcinát hafnia.

11. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 10, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že molárne pomery medzi chrómom, mangánom alebo kobaltom, chrómom a železom sú v rozmedzí od $1/0,00001/0,0001$ do $1/100/100$.

12. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že molárne pomery medzi chrómom, mangánom alebo kobaltom, chrómom a železom sú v rozmedzí od $1/0,001/0,001$ do $1/10/10$.

13. Spôsob podľa niektorého z nárokov 6 až 12, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že množstvo katalyzátora vyjadrené ako hmotnostné percentá kovových prvkov vzťahnuté na reakčnú zmes sú medzi $0,0001\%$ a 5% a výhodne medzi $0,001\%$ a 2% .

14. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 13, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že kvapalné reakčné médium obsahuje rozpúšťadlo vybrané z alifatických karboxylových kyselín obsahujúcich od 2 do 9 uhľíkových atómov, perfluóralkylkarboxylových kyselín, alkoholov, halogenovaných uhľovodíkov, ketónov, nižších alkylesterov karboxylových kyselín, výhodne alifatických karboxylových kyselín obsahujúcich od 2 do 9 uhľíkových atómov alebo perfluóralkylkarboxylových kyselín, tetrametylénsulfónu (alebo sulfolanu) a acetonitrilu.

15. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 14, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že použitým rozpúšťadlom je kyselina octová.

16. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 15, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že rozpúšťadlo predstavuje od 1% do 99% hmotnosti reakčného média a výhodne od 10% do 90% .

17. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 16, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že teplota, pri ktorej sa oxidačná reakcia uskutočňuje, je medzi 50°C a 200°C a výhodne medzi 80°C a 140°C .

18. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 17, v y z n a č u -
j ú c i s a t ý m, že tlak, pri ktorom sa oxidačná reakcia
uskutočňuje, je medzi 0,1 MPa (1bar) a 20 MPa (200 bar).