

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 295 000

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. :<sup>7</sup>

**C 07 C 45/53**  
**C 07 C 29/132**  
**C 07 C 37/08**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLICA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: **1999-2832**  
(22) Přihlášeno: **10.02.1998**  
(30) Právo přednosti: **11.02.1997 US 1997/037564**  
**30.04.1997 US 1997/45165**  
(40) Zveřejněno: **17.05.2000**  
**(Věstník č. 05/2000)**  
(47) Uděleno: **02.03.05**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **18.05.2005**  
**(Věstník č. 5/2005)**  
(86) PCT číslo: **PCT/US1998/002926**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/034894**

(73) Majitel patentu:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,  
Wilmington, DE

(72) Původce:

Druliner Joe Douglas, Newark, DE, US  
Herron Norman, Newark, DE, US  
Jordan Stephen Paul, Beaumont, TX, US  
Kourtakis Kostantinos, Swedesboro, NJ, US  
Lane Samuel Livingston, Beaumont, TX, US  
Manzer Leo Ernest, Wilmington, DE, US  
Smart Bruce Edmund, Wilmington, DE, US

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

**Způsob rozkladu hydroperoxidu**

(57) Anotace:

Způsob rozkladu alkylových nebo aromatických hydroperoxidů poskytující rozkladnou reakční směs, obsahující odpovídající alkohol a keton, přičemž se hydroperoxid uvede do kontaktu s katalytickým množstvím heterogenního katalyzátoru zvoleného ze skupiny sestávající z elementárního zlata a stříbra.

**CZ 295000 B6**

## Způsob rozkladu hydroperoxidu

### Oblast techniky

5

Vynález se týká vylepšeného katalytického způsobu rozkladu alkylových nebo aromatických hydroperoxidů, který poskytuje směs obsahující odpovídající alkohol a keton. Vynález se zejména týká rozkladu hydroperoxidu jeho uvedením do kontaktu s katalytickým množstvím heterogenního katalyzátoru zvoleného ze skupiny sestávající z elementárního zlata, stříbra nebo  
10 mědi, přičemž uvedený katalyzátor rovněž obsahuje jeden nebo více kovů zvolených z VIII. skupiny periodické tabulky prvků.

### Dosavadní stav techniky

15

Průmyslové způsoby výroby směsí cyklohexanolu a cyklohexanonu z cyklohexanu mají v současné době značný komerční význam a jsou dostatečně popsány v patentové literatuře. Podle typické průmyslové praxe se cyklohexanon zoxiduje a vytvoří reakční směs obsahující cyklohexylhydroperoxid (CHHP). Výsledný CHHP se rozloží, případně v přítomnosti katalyzátoru,  
20 a poskytne reakční směs obsahující cyklohexanol a cyklohexanon. V průmyslové sféře je tato směs známá jako K/A (keton/alkohol) směs, kterou lze snadno zoxidovat a vyrobit tak kyselinu adipovou, která je důležitou reakční látkou při přípravě určitých kondenzačních polymerů a zejména polyamidů. Při těchto a dalších procesech se spotřebovávají velké objemy kyseliny adipové, takže zlepšení způsobu výroby kyseliny adipové a jejích prekurzorů by mohlo poskytnout značné ekonomické úspory.  
25

Druliner a kol., patent US 4 326 084, popisuje vylepšený katalytický způsob oxidace cyklohexanu poskytující reakční směs obsahující CHHP a následného rozkladu získaného CHHP za vzniku směsi obsahující keton (K) a alkohol (A). Toto vylepšení zahrnuje použití určitých  
30 komplexů přechodného kovu a 1,3-bis(2-pyridylimino)izoindolinů jako katalyzátorů pro oxidaci cyklohexanu a rozklad CHHP. Podle tohoto vynálezu vykazují použité katalyzátory v porovnání s výsledky získanými při použití určitých kobaltnatých solí mastných kyselin, například kobalt-2-ethylhexanoátu, delší životnost, vyšší stupeň konverze CHHP na keton a alkohol, účinnost při nižších teplotách (80 °C až 160 °C) a sníženou tvorbu nerozpustných pevných látek obsahujících  
35 kov.

Druliner a kol. popisuje v patentu US 4 503 257 další vylepšený katalytický způsob oxidace cyklohexanu, který poskytuje reakční směs obsahující CHHP, a následného rozkladu výsledného CHHP, který vede ke vzniku směsi obsahující keton a alkohol. Toto vylepšení zahrnuje použití  
40 tetraoxidu trikobaltu, oxidu manganického nebo tetraoxidu triželeza aplikovaných na vhodném pevném nosiči jako katalyzátorů pro oxidaci cyklohexanu a rozklad CHHP při teplotě přibližně 80 °C až 130 °C v přítomnosti molekulárního kyslíku.

Sanderson a kol. popisuje v patentu US 5 414 163 způsob přípravy *terc*-butylalkoholu z *terc*-butylhydroxidu v kapalně fázi na katalyticky účinné množství kyslíčnicku titaničitého, kyslíčnicku zirkoničitého nebo jejich směsí.  
45

Sanderson a kol. popisuje v patentech US 5 414 141, US 5 399 794 a US 5 401 889 způsob přípravy *terc*-butylalkoholu z *terc*-butylhydroperoxidu v kapalně fázi na katalyticky účinných  
50 množstvích palladia se zlatem jako dispergačním činidlem nanesených na aluminu.

Druliner a kol. popisuje v US patentové přihlášce podané 3. září 1996, nyní WO 98/09931, rozklad hydroperoxidu jeho uvedením do kontaktu s katalytickým množstvím heterogenního katalyzátoru na bázi hydroxidů nebo oxidů zirkonia, niobu, hafnia a titanu. Výhodně je katalyzátor nesen na oxidu křemičitém, oxidu hlinitém, uhlíku nebo oxidu titaničitém.  
55

Pro překonání nedostatků souvisejících s dosavadním stavem techniky je třeba poskytnout další zlepšení způsobu rozkladu hydroperoxidu na směsi ketonu a alkoholu. Další cíle a výhody vynálezu se stanou pro odborníky v daném oboru zřejmými po prostudování následujícího podrobného popisu.

### Podstata vynálezu

Jak již bylo uvedeno, vynález poskytuje způsob, při kterém se hydroperoxid rozkládá za vzniku rozkladné reakční směsi obsahující odpovídající alkohol a keton. Toto vylepšení zahrnuje rozklad hydroperoxidu uvedením hydroperoxidu do kontaktu s katalytickým množstvím heterogenního katalyzátoru zvoleného ze skupiny sestávající z elementárního zlata a stříbra. Katalyzátory případně neseny na vhodném nosném členu, jakým je například nosič tvořený oxidem křemičitým, oxidem hlinitým, uhlíkem, oxidem zirkoničitým, oxidem hořečnatým nebo oxidem titaničitým.

Vynález se dále týká vylepšeného způsobu rozkladu hydroperoxidu poskytujícího rozkladnou reakční směs obsahující odpovídající alkohol a keton, přičemž vylepšení zahrnuje rozklad hydroperoxidu uvedením hydroperoxidu do kontaktu s katalytickým množstvím heterogenního katalyzátoru tvořeného zlatem.

Vynález poskytuje vylepšený způsob pro provádění rozkladu hydroxidu v rámci průmyslového procesu, při kterém se alkylová nebo aromatická sloučenina zoxiduje za vzniku směsi odpovídajícího alkoholu a ketonu. Cyklohexan lze výhodně zoxidovat tak, že poskytuje směs obsahující cyklohexanol (A) a cyklohexanon (K). Tento průmyslový proces zahrnuje dva kroky: v prvním kroku se cyklohexanon zoxiduje a vytvoří reakční směs obsahující CHHP; ve druhém kroku se CHHP rozloží a poskytne směs obsahující cyklohexanon a cyklohexanol. Jak již bylo zmíněno dříve, je způsob oxidace cyklohexanu dobře znám z literatury a pro odborníky v daném oboru je dostupný.

Výhody heterogenního katalytického způsobu oproti způsobům, které používají homogenní kovové katalyzátory, například soli kovů nebo směsi kovu a ligandu, představují delší životnost katalyzátoru, zvýšené výtěžky použitelných produktů a absenci rozpustných kovových sloučenin.

Tento vylepšený způsob lze rovněž použít pro rozklad dalších alkanových nebo aromatických hydroperoxidů, například *tert*-butylhydroperoxidu, cyklododecylhydroperoxidu a kumenhydroperoxidu.

Rozklad CHHP lze provádět za různých podmínek a za použití širokého spektra rozpouštědel včetně samotného cyklohexanu. Vzhledem k tomu, že se CHHP zpravidla průmyslově vyrábí katalytickou oxidací cyklohexanu ve formě roztoku v cyklohexanu, je běžně výhodným rozpouštědlem pro způsob podle vynálezu právě cyklohexan. Tuto směs lze po prvním kroku, ve kterém se provádí oxidace cyklohexanu, použít bez jakýchkoli úprav nebo z ní lze odstranit některé složky, například karboxylové kyseliny a další příměsi, za použití známých způsobů, například destilace nebo vodné extrakce.

Výhodnou koncentrací CHHP v CHHP rozkladné směsi, získané v prvním kroku oxidací cyklohexanu, je koncentrace přibližně 0,5 % hmotn. až 100 % hmotn. (tj. čistá naředěná sloučenina). U průmyslově prováděného způsobu se toto výhodné rozmezí pohybuje přibližně od 0,5 % hmotn. do 3 % hmotn.

Vhodnými reakčními teplotami pro způsob podle vynálezu jsou teploty ležící v rozmezí přibližně od 80 °C do 170 °C. Zvláště výhodnými teplotami jsou teploty přibližně od 110 °C do 130 °C. Reakční tlaky se mohou výhodně pohybovat přibližně od 69 kPa do 2760 kPa a výhodněji

přibližně od 276 kPa do 1380 kPa. Reakční čas je nepřímo úměrný reakční teplotě a zpravidla se pohybuje přibližně od 2 min do 30 min.

5 Způsob podle vynálezu může být rovněž prováděn za použití zlata nebo stříbra v přítomnosti dalších kovů (například palladia). Koncentrace kovu, vztažená k nosiči, se může pohybovat přibližně od 0,01 % hmotn. do 50 % hmotn. a výhodně přibližně od 0,1 % hmotn. do 10 % hmotn. Výhodné nosiče v současné době zahrnují oxid křemičitý (siliku), oxid hlinitý (aluminu), uhlík, oxid titaničitý, oxid hořečnatý nebo oxid zirkoničitý. Zvláště výhodným nosičem je oxid zirkoničitý a zvláště výhodným katalyzátorem podle vynálezu je zlato nesené na 10 oxidu zirkoničitém.

Některé heterogenní katalyzátory podle vynálezu jsou již komerčně dostupné nebo mohou být připraveny z vhodných výchozích materiálů za použití v daném oboru známých metod. Nesené 15 zlaté katalyzátory lze připravit libovolným standardním postupem známým pro přípravu dobře dispergovaného zlata, například pomocí odpařovacích technik nebo povlékání z koloidních disperzí.

Zvláště výhodné je zlato z ultrajemnými částicemi. Takto malé částice zlata (často menší než 20 10 nm) lze připravit podle Haruta M., „Size-and Support-Dependency in the Catalysis of Gold“, Catalysis Today 36 (1997), 153–166 a Tsubota a kol., Preparation of Catalysts V, str. 695 až 704 (1991). Tyto zlaté přípravky produkují vzorky, které mají purpurově růžovou barvu namísto typické bronzové barvy spojované se zlatem, a pokud se umístí na vhodný nosný člen, potom poskytují vysoce dispergované zlaté katalyzátory. Tyto vysoce dispergované zlaté částice mají 25 zpravidla průměr přibližně 3 nm až 15 nm.

Pevný nosič katalyzátoru zahrnující oxid křemičitý, oxid hlinitý, uhlík, oxid hořečnatý, oxid zirkoničitý nebo oxid titaničitý může být amorfní nebo krystalický nebo může představovat směs 30 amorfní a krystalické formy. Volba optimální průměrné velikosti částic pro katalytické nosiče bude záviset na takových provozních parametrech, jakými jsou doba strávená v reaktoru a požadovaný průtok reaktorem. Proměnná velikost částic se zpravidla zvolí tak, aby se pohybovala přibližně od 0,005  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$ . Katalyzátory mají výhodně povrchovou plochu větší než 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , protože větší povrchová plocha katalyzátoru má přímou závislost na urychlení rozkladu v případě vsádkových procesů. Rovněž lze použít nosiče, které mají mnohem větší povrchové 35 plochy, ale křehkost katalyzátorů s velkou povrchovou plochou a manipulační problémy při zachování přijatelné distribuce velikosti částic určují praktickou horní mez pro povrchovou plochu katalytického nosiče.

Při provádění způsobu podle vynálezu lze katalyzátory uvést do kontaktu s CHHP jejich 40 naformulováním do katalytického lože, které je uspořádáno tak, aby poskytlo co nejtěsnější kontakt mezi katalyzátory a reakčními složkami. Alternativně lze katalyzátory suspendovat za použití v daném oboru známých technik s reakční směsí. Způsob podle vynálezu je vhodný pro vsádkový nebo kontinuální způsob rozkladu CHHP. Tyto způsoby lze provádět za různých provozních podmínek.

45 Přidáním vzduchu nebo směsi vzduchu a inertních plynů do rozkladné reakční směsi se dosáhne vyššího stupně konverze zpracovávaných reakčních složek na keton a alkohol, protože kromě ketonu a alkoholu, který vznikne v důsledku rozkladu CHHP, se část cyklohexanů zoxiduje přímo na keton a alkohol. Tento pomocný proces je známý jako „cyclohexane participation“ a je podrobně popsán Drulinerem a kol. v patentu US 4 326 084, který je zde zabudován formou 50 odkazu.

Následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky. Všechny teploty ve zde uvede- 55 ných příkladech jsou uváděny ve  $^{\circ}\text{C}$  a všechna procenta, není-li stanoveno jinak, je třeba považovat za % hmotn.

Příklady provedení vynálezu

## 5 Experimenty

## Experiment 1

## 10 Přibližně 1,4 % zlata na uhlíku

5 g Aktivního uhlí o velikosti částic 0,5 až 0,85 mm (EM Science, Cherry Hill, NJ) se 1 hodinu žihalo v proudu hélia (100 ml/min) při teplotě 400 °C. Takto zpracovaný materiál se následně suspendoval v roztoku 0,1 g chloridu zlatitého v 10 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Suspenze se 15 minut míchala při pokojové teplotě a následně odpařila dosucha na rotační odparce. Získaná pevná látka se 1 hodinu žihala v proudu dusíku (100 ml/min) při 400 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

20

## Experiment 2

## Přibližně 1,4 % zlata na silice

25 5 g Silikagelu (2,36 mm/8 mesh) s povrchovou plochou 300 m<sup>2</sup>/g a objemem pórů 1 cm<sup>3</sup>/g (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) se 1 hodinu žihalo v proudu hélia (100 ml/min) při teplotě 400 °C. Takto zpracovaný materiál se následně suspendoval v roztoku 0,1 g chloridu zlatitého v 10 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Suspenze se 15 minut míchala při pokojové teplotě a následně odpařila dosucha na rotační odparce. Získaná pevná látka se 30 1 hodinu žihala v proudu dusíku (100 ml/min) při 400 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

## Experiment 3

35

## Přibližně 14 % zlata na silice

5 g Silikagelu (větší než 2 μm) s povrchovou plochou 450 m<sup>2</sup>/g a objemem pórů 1,6 cm<sup>3</sup>/g (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) se 1 hodinu žihalo v proudu hélia (100 ml/min) při teplotě 400 °C. Takto zpracovaný materiál se následně suspendoval v roztoku 1,0 g chloridu zlatitého v 10 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Suspenze se 15 minut míchala při pokojové teplotě a následně odpařila dosucha na rotační odparce. Získaná pevná látka se 40 1 hodinu žihala v proudu dusíku (100 ml/min) při 400 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

45

## Experiment 4

## Obyčejná kontrolní silika

50

5 g Silikagelu (2,36 mm/8 mesh) s povrchovou plochou 300 m<sup>2</sup>/g a objemem pórů 1 cm<sup>3</sup>/g (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) se 1 hodinu žihalo v proudu hélia (100 ml/min) při teplotě 400 °C. Takto zpracovaný materiál se následně suspendoval v roztoku 10 ml vody obsahujícím 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Suspenze se 15 minut míchala při pokojové teplotě a následně odpařila dosucha na rotační odparce. Získaná pevná látka se 55 1 hodinu žihala v proudu dusíku

(100 ml/min) při 400 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

5 Experiment 5

Přibližně 1,4 % zlata na  $\alpha$ -alumině

10 5 g  $\alpha$ -aluminových kuliček (3,35 – 1,7 mm/6–12 mesh) (Calsicat, Erie, PA) se suspendovalo v roztoku 0,1 g chloridu zlatitého v 10 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Suspenze 15 minut se míchala při pokojové teplotě a následně odpařila dosucha na rotační odparce. Získaná pevná látka se 1 hodinu žíhala v proudu dusíku (100 ml/min) při 400 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

15

Experiment 6

Přibližně 13 % stříbra na silice

20 5 g Silikagelu (2,36 mm/8 mesh) s povrchovou plochou 300 m<sup>2</sup>/g a objemem pórů 1 cm<sup>3</sup>/g (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) se 1 hodinu žíhala v proudu hélia (100 ml/min) při teplotě 400 °C. Takto zpracovaný materiál se následně suspendoval v roztoku 1,0 g dusičnanu stříbrného v 10 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny dusičné. Suspenze se 15 minut míchala při pokojové teplotě a následně odpařila dosucha na rotační odparce. Získaná pevná látka se 1 hodinu žíhala  
25 v proudu dusíku (100 ml/min) při 400 °C, ochladila na 200 °C, žíhala další hodinu v proudu vodíku (100 ml/min) a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

Narozdíl od experimentu 1 až 6 se experimenty 7 až 12 prováděly podle obecného techniky pro ukládání zlata, kterou popsal Tsubota a kol., Preparation of Catalysts V, str. 695–704 (1991), pro výrobu ultrajemných zlatých částic. Tyto nesené katalyzátory měly purpurovo–růžovou barvu na rozdílu od bronzovo–zlaté (vyšší koncentrace) nebo hnědo–šedé (nižší koncentrace) nesených katalyzátorů z experimentů 1 až 6.

35 Experiment 7

Přibližně 1 % zlata na oxidu hořečnatém

40 10 g Práškového oxidu hořečnatého (75  $\mu$ m/200 mesh) (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) se suspendovalo v roztoku 0,2 g chloridu zlatitého v 50 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Hodnota pH suspenze se nastavila přidáním roztoku uhličitanu sodného na 9,6 a potom se přidalo 0,69 g citrátu sodného. Po dvouhodinovém míchání při pokojové teplotě se pevná látka oddělila filtrací a dobře promyla destilovanou vodou. Izolovaná pevná  
45 látka se 5 hodin žíhala v proudu vzduchu (100 ml/min) při 250 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

Experiment 8

50 Přibližně 1 % zlata na  $\gamma$ -alumině

10 g Práškové  $\gamma$ -aluminy (600 mesh) (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) se suspendovalo v roztoku 0,2 g chloridu zlatitého v 50 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Hodnota pH suspenze se nastavila přidáním roztoku uhličitanu sodného na 9,6 a potom se přidalo  
55 0,69 g citrátu sodného. Po dvouhodinovém míchání při pokojové teplotě se pevná látka oddělila

filtrací a dobře promyla destilovanou vodou. Izolovaná pevná látka se 5 hodin žihala v proudu vzduchu (100 ml/min) při 250 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování. Výsledný katalyzátor měl purpurovo-růžovou barvu a velikost zlatých částic 8 nm, stanoveno rentgenovou difrakcí (XRD).

5

#### Experiment 9

Přibližně 1 % zlata na silice

10

10 g Silikových granulí (2,36 mm/8 mesh) (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) se suspendovalo v roztoku 0,2 g chloridu zlatitého v 50 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Hodnota pH suspenze se nastavila přidáním roztoku uhličitanu sodného na 9,6 a potom se přidalo 0,69 g citrátu sodného. Po dvouhodinovém míchání při pokojové teplotě se pevná látka oddělila filtrací a dobře promyla destilovanou vodou. Izolovaná pevná látka se 5 hodin žihala v proudu vzduchu (100 ml/min) při 250 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

15

#### Experiment 10

Přibližně 1 % zlata na oxidu titaničitém

10 g Práškového oxidu titaničitého (4,5 µm/325 mesh) (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) se suspendovalo v roztoku 0,1 g chloridu zlatitého v 50 ml vody obsahující 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Hodnota pH suspenze se nastavila přidáním roztoku uhličitanu sodného na 7,0 a potom se přidalo 1,5 g citrátu sodného. Po dvouhodinovém míchání při pokojové teplotě se pevná látka oddělila filtrací a dobře promyla destilovanou vodou. Izolovaná pevná látka se 5 hodin žihala v proudu vzduchu (100 ml/min) při 400 °C, ochladila a následně skladovala v těsně uzavřené lahvičce pro účely testování.

25

30

#### Experiment 11

Přibližně 1 % zlata na oxidu zirkoničitém

10 g Oxidu zirkoničitého (45 µm/325 mesh) (Calsicat #96F-88A, Erie, PA) se suspendovalo v roztoku 0,2 g chloridu zlatého v 50 ml vody a jedné kapce koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Suspenze se mírně míchala a hodnota pH suspenze se nastavila přidáním 0,1M roztoku uhličitanu sodného na 9,6. Za mírného míchání se do suspenze pozvolna přidalo 0,69 g citrátu sodného a suspenze se míchala další 2 hodiny. Po odfiltrování a důkladném promytí destilovanou vodou se pevná látka 5 hodin žihala v proudu vzduchu při 250 °C.

40

#### Experiment 12

Přibližně 1 % zlata a 0,1 % palladia na alumině

10 g  $\gamma$ -Aluminy (250 µm/60 mesh) se suspendovalo v roztoku 0,2 g zlata a 0,02 g palladiumtetraaminchloridu v 50 ml vody a jedné kapce koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Suspenze se mírně míchala a hodnota pH suspenze se nastavila přidáním 0,1M roztoku uhličitanu sodného na 9,6. Za mírného míchání se do suspenze pozvolna přidalo 0,69 g citrátu sodného a suspenze se míchala další 2 hodiny. Po odfiltrování a důkladném promytí destilovanou vodou se pevná látka 5 hodin žihala v proudu vzduchu při 250 °C.

55

## Příklady

Všechny reakce se prováděly vsádkovým způsobem v míchaných 3,5ml skleněných lahvičkách uzavřených přepážkou a umělohmotným uzávěrem. Lahvičky se umístily do hliníkového zařízení pro ohřívání a míchání, které pojme až 8 lahviček. K míchání se použila teflonem potažená míchadla. Každá lahvička se nejprve naplnila 1,5 ml n-oktanového nebo undekanového rozpouštědla, přibližně 0,005 nebo 0,01 g daného surového katalyzátoru, přidalo se míchadlo a lahvička se uzavřela. Lahvička se míchala a ohřívala přibližně 10 minut, čímž se zajistilo dosažení požadované reakční teploty, kterou bylo 125 °C. Potom se ke každému vzorku na začátku každého pokusu vstříklo 30 µl zásobního roztoku CHHP a TCB (1,2,4-trichlorbenzenu) nebo CB (chlorbenzenu) a GC (plynové chromatografie) vnitřního standardu. Zásobní roztoky tvořily směsi přibližně 20 % hmotn. TCB nebo CB v CHHP. Zdroj CHHP obsahoval až 2,0 % hmotn. smíšeného cyklohexanolu a cyklohexanonu. Po 0,5 až 10 minutové periodě se lahvičky vyjmuly z hliníkového zařízení pro ohřívání a míchání a nechaly ochladit na pokojovou teplotu.

V příkladech 1 až 9 (tabulka I) se lahvičky použily přímo pro analýzu zbývajících množství CHHP, k níž se použila 15m DB-17 kapilární kolona s vnitřním průměrem 0,32 mm. Kapalnou fází kolony tvořil methylpolysiloxan (50 % hmotn. fenylu). Kolonu poskytl J. and W. Scientific, Folsom, California.

Výsledky plynové chromatografie pro množství CHHP obsažená v každém roztoku se vypočetla za použití následující rovnice:

$$\% \text{ hmotn. CHHP} = (\% \text{ plochy CHHP} / \% \text{ plochy TCB}) \times \% \text{ hmotn. TCB} \times R.F._{\text{CHHP}}$$

R.F.<sub>CHHP</sub> (GC faktor odezvy pro CHHP) se určil pomocí kalibrovaných roztoků obsahujících známá množství CHHP a TCB a vypočetl se z rovnice:

$$R.F._{\text{CHHP}} = \frac{\% \text{ hmotn. CHHP} / \% \text{ plochy CHHP}}{\% \text{ hmotn. TCB} / \% \text{ plochy TCB}}$$

% Rozloženého CHHP = 100 x [1 - (% plochy CHHP / % plochy TCB)<sub>finální</sub>] / (% plochy CHHP / % plochy TCB)<sub>počáteční</sub>].

V příkladech 1 až 9 (tabulka I) dosahovaly počáteční koncentrace CHHP v každé lahvičce přibližně 2,2 % hmotn. Hodnoty GC % hmotn. CHHP<sub>počáteční</sub> a CHHP<sub>finální</sub> jsou pouze přibližné, protože poměry množství TCB na gram roztoku, použité při GC výpočtech, se ve všech případech rovnaly 0,25 mg TCB/g roztoku. Vzhledem k tomu, že se neohřátý vzorek 1,5ml n-oktanu a 30 µl roztoku CHHP/TCB analyzoval všemi sadami CHHP rozkladných produktů připravených ze stejného roztoku CHHP/TCB, je možné vypočítat přesné změny poměrů CHHP/TCB.

Příklady 10 až 12 (tabulka II) a příklady 13 až 15 (tabulka III) uvádějí % rozloženého *tert*-butylhydroperoxidu (t-BuOOH) a % kumenhydroperoxidu (kumenOOH) pro 1 % zlata na uhlíku a 10 % zlata na oxidu křemičitém. Analýza t-BuOOH a kumenOOH se provedla za použití známé jodometrické titrační metody popsané v *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Publishing Company, New York, Eds. C. L. Wilson, str. 756, 1960. Výchozí a finální roztoky t-BuOOH a kumenOOH v n-oktanu se po přidání přebytku jodidu draselného v kyselině octové 10 minut míchaly v uzavřených lahvičkách při pokojové teplotě a titrovaly 0,1M roztokem siřičitanu sodného s cílem stanovit množství jódu uvolněného přítomným *tert*-butylhydroperoxidem a kumenhydroperoxidem.



Příklady 16 až 21 (tabulka IV) se prováděly stejným způsobem jako příklady 1 až 9 s tou výjimkou, že se reakce prováděla při 150 °C a jako GC vnitřní standard se namísto TCB použil chlorbenzen a jako rozpouštědlo se namísto n-oktanu použil undekan. V tabulkách IV se počáteční množství CHHP a konečné množství CHHP v reakční směsi stanovilo na základě výpočtu plochy CHHP GC píku, která se vydělila plochou chlorbenzenového GC píku (% plochy CHHP/% plochy CB).

Tabulka I

Př.	Katalyzátor, g	Způsob přípravy	Přibližné % hmotn. CHHP	Reakční teplota, °C	Čas, min	% hmotn. CHHP počáteční	% hmotn. CHHP konečný	% Rozloženého CHHP
1	1,4% Au/uhlík, 0,0100	Exp. 1	2,2	125	10	0,407	0,221	45,7
2	1,4% Au/uhlík, 0,0103	Exp. 1	2,2	125	10	0,537	0,281	47,7
3	1,4% Au/SiO <sub>2</sub> , 0,0101	Exp. 2	2,2	125	10	0,407	0,391	3,9
4	1,4% Au/SiO <sub>2</sub> , 0,0101	Exp. 2	2,2	125	10	0,537	0,430	19,9
5	14% Au/SiO <sub>2</sub> , 0,0102	Exp. 3	2,2	125	10	0,407	0,154	62,2
6	14% Au/SiO <sub>2</sub> , 0,0104	Exp. 3	2,2	125	10	0,407	0,131	67,8
7	0% Au/SiO <sub>2</sub> , 0,0103	Exp. 4	2,2	125	10	0,407	0,379	6,9
8	1,4% Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,0102	Exp. 5	2,2	125	10	0,537	0,449	16,4
9	13% Ag/SiO <sub>2</sub> , 0,0102	Exp. 6	2,2	125	10	0,407	0,245	39,8

Tabulka II

Př.	Katalyzátor, g	Způsob přípravy	Reakční teplota, °C	Čas, min	% hmotn. t-BuOOH počáteční	% hmotn. t-BuOOH konečný	% Rozloženého t-BuOOH
10	1,4% Au/uhlík, 0,0102	Exp. 1	125	10	0,35	0,20	44
11	1,4% Au/SiO <sub>2</sub> , 0,0102	Exp. 3	125	10	0,35	0,18	48
12	žádný		125	10	0,35	0,33	5

Tabulka III

Př.	Katalyzátor, g	Způsob přípravy	Reakční teplota, °C	Čas, min	% hmotn. t-kumen-(OOH) počáteční	% hmotn. t-kumen-(OOH) konečný	% Rozloženého t-kumen-(OOH)
13	1,4% Au/uhlík, 0,0103	Exp. 1	125	10	0,55	0,32	42
14	1,4% Au/SiO <sub>2</sub> , 0,0103	Exp. 3	125	10	0,55	0,30	45
15	žádný		125	10	0,55	0,54	2

Tabulka IV

Př.	Katalyzátor, g	Způsob přípravy	Přibližné % hmotn. CHHP	Reakční teplota, °C	Čas, min	CHHP/CB počáteční	CHHP/CB konečný	% Rozloženého CHHP
16	1% Au/MgO, 0,0102	Exp. 8	2,2	150	5	3,41	3,29	3,5
17	1% Au/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,0120	Exp. 9	2,2	150	5	3,41	0	100
18	1% Au/SiO <sub>2</sub> , 0,0101	Exp. 10	2,2	150	5	3,41	0,91	73,3
19	1% Au/TiO <sub>2</sub> , 0,0101	Exp. 11	2,2	150	5	3,41	2,26	33,6
20	1% Au/ZrO <sub>2</sub> , 0,0102	Exp. 12	2	150	0,5	5,26	4,68	11,1
21	1% Au, 0,1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,0051	Exp. 13	2	150	0,5	4,82	3,01	37,5

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5
1. Způsob rozkladu hydroperoxidu poskytující rozkladnou reakční směs obsahující odpovídající alkohol a keton, **vyznačující se tím**, že hydroperoxid se uvede do kontaktu s katalytickým množstvím heterogenního katalyzátoru zvoleného z množiny sestávající ze 1) zlata a 2) stříbra.
- 10
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že heterogenní katalyzátor je nesen na nosném členu pro katalyzátor.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se nosný člen pro katalyzátor zvolí z množiny sestávající z oxidu křemičitého, oxidu hlinitého, uhlíku, oxidu titaničitého, oxidu hořečnatého a oxidu zirkoničitého.
- 15
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hydroperoxidem je cyklohexylhydroperoxid.
- 20
5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se rozkladná reakční teplota pohybuje v rozmezí od 80 °C do 170 °C a rozkladný reakční tlak se pohybuje od 69 kPa do 2760 kPa.
- 25
6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že rozkladný reakční tlak se pohybuje od 276 kPa do 1380 kPa.
7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že reakční směs obsahuje 0,5 % hmotn. až 100 % hmotn. cyklohexylhydroperoxidu.
- 30
8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se provádí v přítomnosti cyklohexanu.
9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se provádí v přítomnosti dodávaného kyslíku.
- 35
10. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že katalyzátorem je zlato.
11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že zlato je nesené na oxidu zirkoničitém.
- 40
12. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že zlato tvoří 0,1 % hmotn. až 10 % hmotn., vztaheno ke hmotnosti katalyzátoru a nosného členu.
- 45
13. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že společně se zlatem je rovněž přítomno palladium.

50

---

Konec dokumentu

---