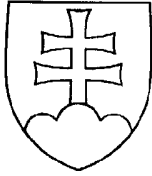


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: 743-93
(22) Dátum podania prihlášky: 14. 7. 1993
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: 11. 6. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 06/2001
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 9201269
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 15. 7. 1992
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: NL
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 8. 6. 1994
Vestník ÚPV SR č.: 6/94
(47) Dátum udelenia a sprístupnenia patentu verejnosti: 22. 3. 2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11) Číslo dokumentu:

281 678

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. 7:

C07B 41/14
C07B 33/00

- (73) Majiteľ: **DSM N. V., Heerlen, NL;**
(72) Pôvodca: **Van De Moesdijk Cornelis Gerardus Maria, Beek, NL;**
(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob prípravy cyklohexylhydroperoxidu**

(57) Anotácia:

Opisuje sa spôsob prípravy cyklohexylhydroperoxidu prevedením cyklohexánu na zmes obsahujúcu 0,5 až 8 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu a 0,1 až 4 % hmotnosti cyklohexanolu a cyklohexanónu v cyklohexáne, ktorý sa vykonáva s použitím plynu obsahujúceho kyslík pri teplote v rozmedzí od 130 °C do 200 °C, pri tlaku v rozmedzí od 0,4 MPa do 5 MPa a s použitím intervalu zdržania v rozmedzí od 0,05 do 14 hodín, v neprítomnosti katalyzátora, pričom sa prípadne zmes získaná po oxidačnej reakcii podrobí čiastočnej expanzii, ktorého podstata spočíva v tom, že v cyklohexáne na začiatku oxidačnej reakcie je obsiahnutých 0,1 až 3 % hmotnosti oxidických produktov s priamym alebo cyklickým alkylovým reťazcom obsahujúcim 1 až 6 atómov uhlíka.

SK 281678 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy cyklohexylhydroperoxidu, pri ktorom sa prevádza cyklohexán na zmes obsahujúcu v podstate 0,5 až 8 % hmotnostných cyklohexylhydroperoxidu a 0,1 až 4 % hmotnostných cyklohexanolu a cyklohexanónu v cyklohexáne. Tento postup sa uskutočňuje v prítomnosti plynu obsahujúceho kyslík pri teplote pohybujúcej sa v rozmedzí od 130 do 200 °C, pri tlaku v rozmedzí od 0,4 do 5 MPa, za čas v rozmedzí od 0,05 do 14 hodín a v neprítomnosti katalyzátorov, pričom takto získaná zmes sa prípadne podrobí po uskutočnení reakcie čiastočnej expanzii.

Doterajší stav techniky

Čo sa týka doterajšieho stavu techniky, je obdobný postup známy z európskeho patentu EP-A-004105. Cyklohexylhydroperoxid sa používa na prípravu cyklohexanolu a cyklohexanónu. Na tento účel sa cyklohexylhydroperoxid podrobí rozkladu v oddelenom reakčnom stupni pôsobením kovových katalyzátorov. Tento postup prípravy cyklohexanolu a cyklohexanónu uskutočňovaný oxidáciou cyklohexánu, pričom vzniká hlavne cyklohexylhydroperoxid, v neprítomnosti katalyzátorov, keď sa v nasledujúcom stupni uskutočňuje rozklad takto získaného cyklohexylhydroperoxidu v oddelenom reakčnom stupni, sa nazýva nekatalyzovaná oxidácia cyklohexánu. Pre tento postup je podstatné, že sa uskutočňuje v neprítomnosti katalyzátora (kovového).

Pri uskutočňovaní katalyzovanej oxidácie cyklohexánu, pri ktorej sa obyčajne používajú zlúčeniny kobaltu alebo chrómu ako katalyzátory, sú hlavnými vznikajúcimi produktmi cyklohexanol a cyklohexanón, pričom okrem týchto produktov vzniká rovnako relatívne malé množstvo cyklohexylhydroperoxidu, pretože značný podiel cyklohexylhydroperoxidu sa rozkladá už pri oxidácii. Pri vykonávaní nekatalyzovanej reakcie obsahuje produkt v tomto procese spravidla hmotnostný podiel cyklohexylhydroperoxidu, ktorý je prinajmenšom porovnateľný s hmotnostným podielom cyklohexanolu a cyklohexanónu. Veľmi často je množstvo cyklohexylhydroperoxidu, ktorý je obsiahnutý vo zmesi získanej po vykonaní reakcie dvakrát väčší, ako je množstvo cyklohexanolu a cyklohexanónu. Na rozdiel od tohto nekatalyzovaného procesu vzniká pri katalyzovanej oxidácii cyklohexánu reakčná zmes, ktorá obsahuje menej než 50 % cyklohexylhydroperoxidu v porovnaní s hmotnostným podielom cyklohexanolu a cyklohexanónu. Často je tento podiel peroxidu dokonca menší ako zodpovedá 40 % hmotnosti cyklohexanolu a cyklohexanónu.

Výhoda katalyzovanej oxidácie spočíva v tom, že je možné ju ľahko uskutočniť a jednoducho kontrolovať jej reakčný priebeh. Ale nevýhodou tejto katalyzovanej oxidácie je tvorba relatívne veľkého množstva vedľajších produktov, ako sú napríklad alkykarboxylové kyseliny. Nízka hodnota konverzie cyklohexánu na konečné produkty (obyčajne nižšia ako 6 %, ale vyššia ako 2 %) predstavuje hlavnú nevýhodu tohto procesu, pretože v dôsledku tejto nepriaznivej skutočnosti dochádza k podstatným stratám východiskovej suroviny. I napriek tejto skutočnosti pracuje väčšina priemyselne prevádzkovaných procesov s katalyzovanou oxidáciou.

Pri uskutočňovaní nekatalyzovanej oxidácie cyklohexánu dochádza k tvorbe menšieho podielu vedľajších produktov. Ale tento postup má nevýhodu v tom, že je pri ňom veľmi ťažké naštartovať oxidačnú reakciu a udržať túto reakciu v chode, takže je potrebné na uskutočnenie konverzie

v prijateľnom meradle použiť dlhší reakčný interval a/alebo vyššie teploty, takže na úkor týchto opatrení zmenší výhody tohto postupu, nakoľko za uvedených podmienok rovnako dochádza k tvorbe vedľajších produktov.

Podľa uvedeného vynálezu je tento problém vyriešený tým, že v cyklohexáne, ktorý sa zavádza do fázy naštartovania oxidačnej reakcie, sú prítomné oxidické produkty s priamym alebo cyklickým alkylovým reťazcom obsahujúcim 1 až 6 atómov uhlíka.

V patente Veľkej Británie č. GB-A-1151287 sa opisuje postup, pri ktorom sa cyklohexán oxiduje v prítomnosti oxidických produktov. Ale podľa tohto patentu Veľkej Británie ide o oxidáciu cyklohexánu pri teplote 120 °C a spomínané oxidické produkty predstavujú látky s rovnakým počtom atómov uhlíka ako pri cyklohexáne. Okrem toho je nutné uviesť, že sa táto kontinuálna oxidácia cyklohexánu uskutočňuje v prítomnosti 1,1 % až 1,3 % cyklohexylhydroperoxidu a nikde sa v tomto patente neuvádza, koľko tohto cyklohexylhydroperoxidu je prítomného na počiatku realizácie uvedenej oxidácie. Postup podľa uvedeného vynálezu je charakterizovaný tým, že počiatočná fáza oxidácie je promotovaná dodatočným prídavkom oxidických zložiek do reakčnej zmesi. V postupe podľa uvedeného patentu Veľkej Británie č. GB-A-1151287 je úroveň oxidických zložiek udržiavaná v určitom rozsahu po naštartovaní oxidačného postupu. Podľa tohto patentu Veľkej Británie č. GB-A-1151287 sa teda cyklohexylhydroperoxid nezavádza do reakčnej zmesi na začiatku oxidácie, ale tento cyklohexylhydroperoxid sa tvorí pri uvedenej oxidácii in situ.

V patente Spojených štátov amerických č. US-A-349156 sa opisuje postup, pri ktorom sa cykloalkán obsahujúci 8 až 16 atómov uhlíka oxiduje v prítomnosti iniciátora, ako sú napríklad cykloalkany, cykloalkanony a cykloalkylhydroperoxydy. V tomto patente Spojených štátov amerických sa však opisuje oxidácia cykloalkánov, ktoré majú vyšší počet atómov uhlíka, pričom táto reakcia sa realizuje vykonávaním spôsobom, ako je oxidácia cyklohexánu.

Vzhľadom na skutočnosti, uvedené v článku Vasina a kol. (Khimicheskaya Promyshlennost, Vol. 20, č. 7, str. 3-6, 1988) rovnako i vzhľadom na patent Spojených štátov amerických č. US-A-5043481 je prekvapujúce, že prídavok oxidických produktov obsahujúcich 6 atómov uhlíka do oxidačnej reakčnej zmesi obsahujúcej cyklohexán je výhodný. V tomto článku podľa Vasina a kol. sa totiž uvádza, že koncentráciu cyklohexanolu a cyklohexanónu privádzaním k oxidácii je potrebné udržiavať na tak nízkej úrovni, ako je to len možné, pretože ich prítomnosť by sa mohla prejavíť v strate výťažku požadovaných produktov. V uvedenom patente Spojených štátov amerických č. US-A-5043481 sa uvádza, že vrátenie oxidačných produktov do oxidačnej zóny sa prejaví v značnej strate konečných hodnôt selektivity vyjadrených v moloch cyklohexylhydroperoxidu, cyklohexanónu a cyklohexanolu. V tomto patente Spojených štátov amerických č. US-A-5043481 sa teda opisuje postup, pri ktorom je potrebné udržiavať množstvo oxidických produktov privádzaných do oxidácie a obsahujúcich 6 atómov uhlíka na čo možno najnižšej úrovni. Okrem tohto sa v tomto patente Spojených štátov amerických č. US-A-5043481 a v citovanej literatúre uvádza, že k alkánu, ktorý je uvádzaný do oxidácie, je vhodné pridávať terciárny alkohol vo veľkom množstve s cieľom urýchliť oxidáciu. Toto opatrenie má napríklad tú nevýhodu, že do procesu je nutné kontinuálne dodávať terciárny butanol na dopĺňanie úrovne tejto zložky.

Okrem toho je napríklad z patentu Spojených štátov č. US-A-3109864 zjavné, že je bežné cyklohexán, ktorý sa recykluje do procesu, čistiť.

Do stavu techniky patrí i belgický patent BE-A-660522, ktorý opisuje proces, v ktorom cykloalkán s 8 až 16 atómami uhlíka sa oxiduje za prítomnosti iniciátorov, napr. cykloalkanolov, cykloalkanónov a cykloalkylhydroxyperoxidov. Nešpecifikuje sa tu prítomnosť oxidických produktov s lineárnym alebo cyklickým alkylovým reťazcom v cyklohexáne a obsah cyklohexylhydroperoxidu, cyklohexanolu a cyklohexanónu vo výslednej zmesi.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy cyklohexylhydroperoxidu prevedením cyklohexánu na zmes obsahujúcu v podstate 0,5 až 8 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu a 0,1 až 4 % hmotnosti cyklohexanolu a cyklohexanónu v cyklohexáne, ktorý sa vykonáva s použitím plynu obsahujúceho kyslík pri teplote v rozmedzí od 130 °C do 200 °C, pri tlaku v rozmedzí od 0,4 MPa do 5 MPa a s použitím intervalu zdržania v rozmedzí od 0,05 do 14 hodín, v neprítomnosti katalyzátora, pričom sa prípadne zmes získava po oxidačnej reakcii podrobí čiastočnej expanzii, pričom v cyklohexáne na začiatku oxidačnej reakcie je obsiahnutých 0,1 až 3 % hmotnosti oxidických produktov s priamymi alebo cyklickými alkylovými reťazcami obsahujúcimi 1 až 6 atómov uhlíka.

Uvedený vynález predstavuje jednoduchý postup, pri ktorom nie je potrebné recyklovať cyklohexán čistiť, pričom rovnako nie je potrebné pri vykonávaní tohto postupu žiadne dodatočné pridávanie terciárneho alkoholu. I za týchto podmienok sa podľa uvedeného vynálezu dosiahne oxidácia cyklohexánu s vysokou selektivitou a s relatívne vysokou rýchlosťou.

Uvedenými oxidickými produktmi s lineárnymi alebo cyklickými alkylovými reťazcami sú najmä alkoholy, alkanyly, alkenoxidy, alkanóny, kyseliny alebo alkylyhydroperoxidy. Vo výhodnom uskutočnení postupu podľa uvedeného vynálezu sa používajú alkanóny, alkanoly, alkanyly a alkénoxidy. Ako konkrétny príklad vhodných oxidických produktov je možné uviesť kyselinu mravčiu, kyselinu octovú, etanol, acetaldehyd, 1-propanol, 2-propanol, propanal, propanón, butanal, butanón, 1-butanol, 2-butanol, 2-pentanón, 2-pentanol, pentanal, pentanol, cyklopentanol, cyklohexanol, cyklohexanón, 6-hydroxyhexanol, 6-hydroxyhexanal, 1,2-dihydrocyclohexán, cyklohexylhydroperoxid, cyklohexenoxid alebo zmesi týchto látok.

Teploty varu týchto oxidačných produktov sú obyčajne nižšie, ako je teplota varu cyklohexanónu.

Vo výhodnom uskutočnení postupu podľa vynálezu sa používa zmes oxidických produktov, pretože tieto zmesi sú ľahšie dostupné.

Pri začatí procesu v danom prevádzkovom zariadení sa vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu pridávajú k čistému cyklohexánu lineárne alebo cyklické alkoholy, alkanyly, alkanóny, alkénoxidy, kyseliny alebo alkylyhydroperoxidy obsahujúce 1 až 6 atómov uhlíka. Rovnako je možné použiť cyklohexán, v ktorom sú tieto uvedené zložky už prítomné. V opise tohto vynálezu sa termínom „zložky“ mieni spoločný termín označujúci všetky oxidické produkty s priamymi alebo cyklickými alkylovými reťazcami.

V cyklohexáne, ktorý sa uvádza do oxidácie, je vo výhodnej realizácii podľa vynálezu obsiahnutých viac než 0,2 % hmotnosti a najmä viac ako 0,25 % hmotnosti týchto oxidických produktov. Spravidla sa všetky výhody postupu

podľa vynálezu dosiahnu pri obsahu oxidických produktov nižšom ako 2 % hmotnosti, pričom horná hranica tohto obsahu nie je dôležitá. Ale ak je na počiatku procesu pri jeho naštartovaní obsah oxidických produktov príliš vysoký, potom účinnosť tohto postupu klesá, nakoľko sa maximálna požadovaná konverzia dosiahne rýchle. Množstvo uvedených zložiek obsahujúcich 6 atómov uhlíka je vo výhodnom uskutočnení podľa uvedeného vynálezu menšie ako 1 % hmotnosti a množstvo zložiek obsahujúcich 5 atómov uhlíka je vo výhodnom uskutočnení menšie ako 1 % hmotnosti.

Oxidáciu je možné podľa vynálezu uskutočniť buď vsádzkovým spôsobom alebo kontinuálne. Pri praktickej realizácii postupu podľa vynálezu sa táto oxidácia realizuje kontinuálnym spôsobom v sérii prinajmenšom dvoch reaktorových jednotiek, pričom množstvo cyklohexylhydroperoxidu, cyklohexanolu a cyklohexanónu v týchto reaktorových jednotkách postupne narastá, až dosiahne v poslednej reaktorovej jednotke úroveň týchto oxidických zložiek obsahujúcich 6 atómov uhlíka požadovaného stavu. Začiatok oxidačnej reakcie podľa uvedeného vynálezu sa realizuje v prvej reakčnej jednotke alebo v prvých reakčných jednotkách. Podmienky na oxidáciu v tejto reakčnej jednotke sú približne rovnaké ako je to pri vsádzkovej oxidácii pri začatí procesu. Podmienky oxidácie v poslednom reaktore sú podobné, ako je pri vsádzkovom postupe na konci oxidácie.

Táto oxidácia sa podľa vynálezu výhodne realizuje v systéme reaktorov usporiadaných v sérii alebo v rúrkovom reaktore s jednotlivými sekciami. V obvyklom uskutočnení sa do každého reaktora alebo do každej reaktorovej sekcie prívádza kyslík alebo plyny obsahujúce kyslík. Pri realizácii postupu podľa vynálezu je veľmi dôležité, že je oxidačný proces začatý v prvom reaktore alebo reaktoroch (prípadne reaktorových sekciami), lebo inak vypúšťané plyny opúšťajúce jednotlivé reaktory obsahujú príliš vysoký podiel kyslíka a uhľovodíka (ako je napríklad odparený cyklohexán). Tieto plynové zmesi môžu spôsobiť explóziu. Pri realizácii oxidácie podľa uvedeného vynálezu je toto nebezpečenstvo minimalizované.

Reakčný postup podľa uvedeného vynálezu sa spravidla realizuje autotermálne alebo za kontrolovania reakčnej teploty. Toto regulovanie teploty sa obyčajne vykonáva odvádzaním reakčného tepla prostredníctvom odvádzaného prúdu plynu prostredníctvom medziľahlého chladenia alebo inými obvyklými metódami známymi z doterajšieho stavu techniky. Na zabránenie preniknutia prechodných kovov, ktoré promotujú rozklad cyklohexylhydroperoxidu, do reakčnej zmesi, ktorá je zavádzaná na oxidáciu, sa vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu použijú také reaktory, ktoré majú vnútorné steny inertné. Napríklad je možné použiť reaktory, ktoré majú vnútorné steny zhotovené z pasivovanej ocele, hliníka, tantalu, skla alebo smaltu. Toto opatrenie je najmä dôležité pri realizácii postupu s malými produkčnými kapacitami, pri ktorých je pomer medzi plochou steny a objemom kvapaliny nepriaznivý. V prípade postupu s veľkými kapacitami nie je nevyhnutne nutné steny zvlášť spracovať tak, aby boli inertné. Z uvedeného je zrejme, že v prípadoch, keď prenikne zanedbateľné množstvo kovových iónov, ktoré nemá podstatný vplyv na reakčný priebeh, do oxidačnej zmesi, sa v rámci uvedeného vynálezu táto reakcia považuje za nekatalyzovanú oxidačnú reakciu cyklohexánu. Na rozdiel od tejto nekatalyzovanej oxidácie cyklohexánu sa pri katalyzovanej oxidácii cyklohexánu realizovanej obyčajne za pridávania kobaltu a/alebo chrómu, získava reakčná zmes obsahujúca relatívne malý podiel cyklohexylhydroperoxidu v porovnaní s podielom cyklohexanolu a cyklohexanónu.

Pre postup podľa uvedeného vynálezu je zásadné, aby uvedené zložky boli prítomné v reakčnej zmesi už na začiatku procesu pri jeho začiatku. Pri kontinuálne uskutočňovanej oxidácii sa tieto zložky zavádzajú do (prvého) reaktora alebo reaktorovej sekcie, v ktorej sa uskutočňuje začatie tohto procesu. Vo výhodnej realizácii podľa vynálezu sa uvedené zložky pridávajú do cyklohexánu ešte predtým, ako sa tento cyklohexán privádza do (prvého) reaktora alebo tento cyklohexán už tieto zložky obsahuje, pričom však toto opatrenie nie je nevyhnutné. Rovnako je možné riešenie, pri ktorom sa uvedené zložky (prípadne zmiešané s podielom potrebného cyklohexánu) privádzajú oddeleným potrubím do (prvého) reaktora a tu sa zmiešavajú s čistým cyklohexánom. Týmto čistým cyklohexánom sa mieni cyklohexán, ktorý obsahuje menej než asi 0,05 % hmotnosti oxidických produktov s priamymi alebo cyklickými alkylovými reťazcami.

Naštartovanie oxidácie podľa uvedeného vynálezu je možné uskutočniť dvoma spôsobmi. Pri prvom spôsobe sa naštartovanie oxidačnej reakcie vykonáva za situácie, keď sa okrem pridaných oxidických zložiek obsahujúcich 6 atómov uhlíka podľa vynálezu vytvorí asi 0 až 0,5 % hmotnosti oxidických zložiek obsahujúcich 6 atómov uhlíka. Pri druhom spôsobe sa naštartovanie oxidácie vykonáva bez ohľadu na množstvo pridaných oxidických zložiek podľa vynálezu za súčasnej prítomnosti kyslíka a cyklohexánu pri určitej teplote (v rozmedzí od 130 do 200 °C) a počas určitého intervalu zdržania. Pri relatívne nízkych teplotách, ako je napríklad teplota asi 160 °C, nastane začatie oxidačného procesu v intervale prvých 20 minút. Pri vyšších teplotách, ako napríklad pri teplote 190 °C, nastane začatie oxidačného procesu v prvých dvoch minútach. Aplikáciu Arrheniova zákona je možné ľahko zistiť interval, v ktorom nastane začatie oxidačnej reakcie pri určitej danej teplote.

Pri aplikácii prvého alternatívneho uskutočnenia postupu podľa uvedeného vynálezu sa používa 0,1 % hmotnosti až 3 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 1 až 5 atómov uhlíka. Použitie týchto zložiek obsahujúcich menej ako 6 atómov uhlíka je podľa uvedeného vynálezu výhodné preto, že jednak je možné tieto zložky odvieť spoločne s odpareným cyklohexánom alebo je možné tieto zložky ľahko oddeliť rovnako oxidáciou na kyseliny a jednak sa tieto zložky relatívne rýchlo oxidujú ďalšou oxidáciou na oxid uhličitý CO₂, takže takto získaná zmes po ďalej uskutočnenej oxidácii obsahuje relatívne malé množstvo škodlivých zložiek.

Použitie týchto zložiek je veľmi výhodné nielen z toho hľadiska, že urýchľujú reakčnú rýchlosť, ale rovnako i z toho dôvodu, že sa zistilo, že tieto zložky nemajú žiadny nepriaznivý vplyv na selektivitu oxidačného procesu.

Podľa druhého alternatívneho uskutočnenia postupu podľa uvedeného vynálezu sa okrem viac ako 0,1 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 1 až 5 atómov uhlíka rovnako používa prídavok viac než 0,1 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 6 atómov uhlíka. Týmto zložkami môžu byť konkrétne cyklohexanol, cyklohexanón a cyklohexylhydroperoxid. Rovnako sú veľmi vhodné na tento účel hexanal a cyklohexanepoxid. Vo výhodnom uskutočnení podľa uvedeného vynálezu je táto zložka obsahujúca 6 atómov uhlíka prítomná v množstve menšom ako 1 % hmotnosti, lebo väčšie množstvo znižuje selektivitu požadovaného produktu. Toto uskutočnenie je výhodné preto, že počas oxidácie cyklohexánu môže byť množstvo zložiek obsahujúcich 1 až 5 atómov uhlíka menšie, ako je množstvo potrebné. V prípade postupu, pri ktorom je charakteristická prítomnosť zložiek obsahujúcich 6 atómov uhlíka v cyklohexáne, ktorý sa recykluje, alebo prípadne pri nahrádzaní akýchkoľvek

strát týchto zložiek, nie je nutné zaisťovať alebo pridávať zložky obsahujúce 1 až 5 atómov uhlíka.

Pri praktickom uskutočňovaní postupu podľa uvedeného vynálezu sa potvrdilo ako vhodné použiť najmä zložky obsahujúce 4 až 5 atómov uhlíka.

Podľa tretieho alternatívneho uskutočnenia postupu podľa uvedeného vynálezu sa používajú zložky obsahujúce 6 atómov uhlíka v množstve v rozmedzí od 0,1 % hmotnosti do 3 % hmotnosti. Vo výhodnom uskutočnení sa používajú tieto zložky obsahujúce 6 atómov uhlíka v množstve menšom ako 1 % hmotnosti. Tento postup je najmä výhodný v prípade, keď je použitý celkom „čistý“ cyklohexán. Tieto zložky obsahujúce 6 atómov uhlíka je možné získať napríklad z prúdu obsahujúceho ľahké zložky (a pozostávajúceho najmä z hexanal a cyklohexenoxidu v cyklohexanóne), ktorý je odstraňovaný destiláciou pri procese čistenia cyklohexanónu. Až do súčasnosti bol prúd týchto zložiek obyčajne spaľovaný.

Pre odborníkov pracujúcich v danom odbore je rovnako zrejme, že možno uvedené alternatívne realizácie kombinovať takým spôsobom, aby bolo možné nezávisle od zvoleného pracovného procesu súčasne alebo nezávisle aplikovať jedno alebo viac prevádzkových opatrení.

Najmä je treba poznamenať, že druhé alternatívne uskutočnenie sa výhodne vykonáva kondenzovaním odplynov, ktoré sa tvoria počas oxidácie, prípadne spoločne s plynovou zmesou vytvorenou počas expanzie reakčnej zmesi (spoločná kondenzácia tohto plynového prúdu) a privádzaním tohto podielu do počiatkovej fázy procesu tejto nekatalytickej oxidácie cyklohexánu bez akéhokoľvek ďalšieho čistenia. Týmto opatrením sa zaistiť požadovaný obsah zložiek obsahujúcich 1 až 6 atómov uhlíka, ktorý sa neustále recykluje do procesu, pričom pri realizácii kontinuálneho prevádzkového postupu nie je nutné vzhľadom na uvedené pridávať do tohto procesu ďalšie oxidické produkty s priamymi alebo cyklickými reťazcami na zaistenie vhodného priebehu oxidačnej reakcie.

Ak sa využije teplo, pri kondenzácii recyklovaného plynového prúdu na ohriatie čerstvého cyklohexánu privádzaného do tohto procesu podľa vynálezu, potom je tento postup navyše výhodný i z energetického hľadiska. Využitie tohto tepla je možné uskutočniť buď s použitím tepelného výmenníka alebo priamou absorpciou tohto plynového prúdu v cyklohexáne, ktorý je potrebné ohriať.

Ako plyn obsahujúci kyslík je možné použiť kyslík samotný, vzduch obohatený alebo ochudobnený na kyslík alebo kyslík zmiešaný s dusíkom alebo inými inertnými plynmi. Vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu sa používa vzduch, pričom však sa tento vzduch zmiešava s dodatočne prídávanými inertnými plynmi kvôli eliminovaniu prípadného rizika explózie. Na úplné vylúčenie nebezpečenstva explózie sa do reaktorov pridávajú také množstvá plynu obsahujúceho kyslík, aby obsah kyslíka v odplyne zostal pod limitnou hranicou explózie. Množstvo nasrekovalého kyslíka (počítané ako čistý kyslík) sa obyčajne pohybuje v rozmedzí od 0,1 do 50 litrov (NTP) na liter cyklohexánu. Toto množstvo závisí od reakčnej rýchlosti, pričom vo výhodnom uskutočnení podľa uvedeného vynálezu je kyslík prítomný v malom prebytku, ale táto charakteristika nie je dôležitá, lebo množstvo kyslíka spravidla nepredstavuje limitujúci faktor.

Pri vykonávaní postupu podľa vynálezu je obyčajne vhodné chladiť reakčnú zmes odvádzanú z oxidačného reaktora ešte predtým, ako sa uskutočňuje rozklad cyklohexylhydroperoxidu. V obvyklom uskutočnení sa táto reakčná zmes ochladzuje o prinajmenšom 10 °C, vo výhodnom uskutočnení o prinajmenšom 30 °C. Táto reakčná zmes sa

vo výhodnom uskutočnení chladí expandovaním, ale je samozrejme možné toto ochladenie robiť pomocou tepelného výmenníka. V prípade, keď sa aplikuje expanzia, sa časť cyklohexánu odparí (s určitým podielom zložiek obsahujúcich 5 až 6 atómov uhlíka) a tento podiel sa vo výhodnom uskutočnení zavádza späť do oxidačnej zóny. V dôsledku expandovania tohto podielu dochádza k súčasnému skoncentrovaniu cyklohexylhydroperoxidu, ktorý sa má v ďalšom stupni rozkladať. Toto riešenie je výhodné z toho hľadiska, že umožňuje vykonávať fázu rozkladu účinnejším spôsobom, a ďalej z toho dôvodu, že je možné použiť menšie množstvo katalyzátora na uskutočnenie tohto rozkladu.

Po ochladení reakčnej zmesi sa uskutočňuje rozklad cyklohexylhydroperoxidu, čo sa deje účinkom katalyzátora na báze prechodného kovu, ako je napríklad kobalt alebo chróm, vo výhodnom uskutočnení sa používajú látky uvedené v európskych patentoch EP-A-004105 a EP-A-092867.

Pri realizovaní tohto rozkladu sa teplota obvyčajne pohybuje v rozmedzí od 20 °C do 150 °C, pričom vo výhodnej realizácii podľa vynálezu sa táto teplota pohybuje v rozmedzí od 50 °C do 130 °C. Tlak nie je na uskutočnenie tejto fázy dôležitý, ale obvyčajne sa používa tlak v rozmedzí od 0,1 MPa do 3 MPa.

Takto pripravený cyklohexylhydroperoxid, výhodne s koncentráciou v rozmedzí od 4 do 50 %, možno použiť ako veľmi výhodné oxidačné činidlo pri príprave alkanoxidov zo zodpovedajúcich alkénov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Postup podľa uvedeného vynálezu bude objasnený pomocou nasledujúcich príkladov uskutočnenia, ktoré majú len ilustratívny charakter, pričom nijako neobmedzujú rozsah toho vynálezu.

Porovnávací príklad A

Podľa tohto uskutočnenia sa použil vsádzkový reaktor s objemom 5 litrov so spätným chladičom, do ktorého bol vložený čistý cyklohexán (99,9 %-tná čistota, kvalita kvapalínovej chromatografie za vysokého tlaku). Teplota bola upravená na 165 °C. Pary odchádzajúce z tohto reaktora boli úplne skondenované v spätnom chladiči. Do reaktora bol privádzaný kyslík, ktorý bol vháňaný do reakčnej zmesi a po 25 minútach bol tento vsadeninový postup zastavený. Po tomto zastavení bola ihneď analyzovaná kvapalná zmes. Okrem cyklohexánu bolo v tejto reakčnej zmesi obsiahnutých len 0,26 molového % cyklohexylhydroperoxidu, 0,02 molového % cyklohexanolu a 0,01 molového % cyklohexanónu. Kyseliny a zložky obsahujúce 3 až 5 atómov uhlíka sa nachádzali len v stopových množstvách.

Príklad 1

Podľa tohto príkladu bol použitý vsádzkový reaktor s objemom 5 litrov so spätným chladičom, do ktorého bol pridaný cyklohexán. Tento cyklohexán celkom obsahoval 0,2 molového % cyklohexylhydroperoxidu, cyklohexanolu a cyklohexanónu. Pomocou termostatického kúpeľa bola teplota v reaktore zvýšená na 165 °C a na tejto hodnote bola potom udržovaná. Do tohto reaktora sa vháňal vzduch. Pary odchádzajúce z tohto reaktora boli celkom skondenované v spätnom chladiči. Po 25 minútach bol prívod vzduchu zastavený a reaktor bol ochladený. Takto vzniknutá kvapalina obsahovala 1,89 molového % cyklohexylhydroperoxidu, 0,22 molového % cyklohexanónu, 0,20 molového % cyklohexanolu, 0,18 molového % kyselín a

0,08 molového % zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka. Postup podľa tohto príkladu potvrdil, že uvedený podiel oxidických produktov obsahujúcich 6 atómov uhlíka má silný akceleračný účinok na uvedenú reakciu.

Príklad 2

Podľa tohto príkladu bol použitý reaktor podľa príkladu 1, ktorý bol naplnený cyklohexánom obsahujúcim 0,2 molového % cyklohexanolu, cyklohexanónu a cyklohexylhydroperoxidu, a okrem toho obsahoval 0,25 molových % zložiek obsahujúcich 4 až 5 atómov uhlíka (butanol, pentanón, pentanal a pentanol). Teplota reakčnej zmesi bola upravená na 165 °C. Do tejto reakčnej zmesi bol vháňaný počas 25 minút vzduch a potom bola reakcia zastavená. Kvapalná reakčná zmes bola analyzovaná, pričom sa zistilo, že obsahuje 2,97 molového % cyklohexylhydroperoxidu, 0,54 molového % cyklohexanónu, 0,43 molového % cyklohexanolu, 0,41 molového % kyselín a 0,29 molového % zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka. Postup podľa tohto príkladu potvrdzuje, že uvedený prídavok zložiek obsahujúcich 4 až 5 atómov uhlíka má silný účinok na zvyšovanie reakčnej rýchlosti.

Príklad 3

Podľa tohto uskutočnenia sa vykonal rovnaký postup ako je uvedený v príklade 1, pričom tento postup prebiehal pri teplote 160 °C. Po 25 minútach bola reakcia zastavená. Zloženie kvapalnej reakčnej zmesi bolo nasledujúce: 2,03 molového % cyklohexylhydroperoxidu, 0,2154 molového % cyklohexanónu, 0,19 molového % cyklohexanolu, 0,13 molového % kyselín a 0,26 molového % zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka. Postup podľa tohto príkladu potvrdzuje, že pri rovnakom stupni konverzie ako v príklade 1 sa dosiahla oveľa lepšia selektivita (0,13 molového % kyselín namiesto 0,28 molového %) pri použití reakčnej teploty o 5 °C nižšej.

Príklad 4

Podľa tohto príkladu bol do reaktora pridaný cyklohexán obsahujúci 0,3 molového % cyklohexanolu, cyklohexanónu a cyklohexylhydroperoxidu a 0,25 molového % zložiek obsahujúcich 4 až 5 atómov uhlíka. Teplota v reaktore bola potom zvýšená na 160 °C a do reaktora bol vháňaný vzduch. Po 25 minútach bola reakcia zastavená. Kvapalná reakčná zmes bola analyzovaná, pričom bolo zistené nasledujúce zloženie: 2,05 molového % cyklohexylhydroperoxidu, 0,23 molového % cyklohexanolu, 0,27 molového % cyklohexanónu, 0,15 molového % kyselín a 0,31 molového % zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka. Postup podľa tohto príkladu dokázal, že pri použití prídavku zložiek obsahujúcich 4 až 5 atómov uhlíka nemá väčšie množstvo zložiek obsahujúcich 6 atómov uhlíka žiadny nepriaznivý vplyv na celkovú selektivitu v porovnaní s príkladom 2.

Príklad 5

Podľa tohto príkladu sa použila séria 4 reaktorov (každý s objemom 25 litrov), pričom do prvého reaktora v tejto sérii bol privádzaný cyklohexán v množstve 141,6 kilogramov/hodinu. Okrem cyklohexánu obsahoval tento prúd 0,12 molového % cyklohexylhydroperoxidu, 0,32 molového % cyklohexanolu, 0,19 molového % cyklohexánu a 0,34 molového % zložiek obsahujúcich 1 až 5 atómov uhlíka. V sérii týchto reaktorov sa vykonával kontinuálny postup, pričom sa použil tlak 0,97 MPa a teplota v rozmedzí 169 až 170 °C. Prúd odvádzaný z hornej časti reaktorov obsahoval okrem dusíka cyklohexánové pary v

prietokovom množstve 54 kilogramov/hodinu s malým množstvom zložiek obsahujúcich 1 až 6 atómov uhlíka. Oxidické produkty predstavovali najmä butanol, 2-pentanón, pentanol, pentanal a cyklopentanol, to znamená najmä zložky obsahujúce 4 až 5 atómov uhlíka, a hexanal a epoxyklohexán ako zložky obsahujúce 6 atómov uhlíka. Tieto pary boli absorbované v chladnom cyklohexáne privádzanom v prietokovom množstve 87,6 kilogramov/hodinu, pričom táto zmes sa potom použila ako nástreková surovina pre prvý reaktor. Pri vykonávaní recyklovania uvedených zložiek uvedeným spôsobom je možné množstvo oxidických produktov v cyklohexáne, ktorý je privádzaný na oxidovanie, udržať približne na konštantnej úrovni, pričom toto množstvo je také, že oxidačná reakcia prebieha rovnomerným a hladkým kontinuálnym spôsobom. Do každého z uvedených reaktorov sa privádza vzduch v množstve 1,6 kilogramov/hodinu. Reakcia uskutočňovaná v týchto reaktoroch, a najmä doba zdržania, bola regulovaná týmto spôsobom, že v reakčnej zmesi odvádzanej z týchto reaktorov bolo obsiahnutých o niečo viac ako 2 % cyklohexylhydroperoxidu (čo bolo realizované úpravou prietokového množstva nástrekovej suroviny obsahujúcej cyklohexán). Za týchto podmienok bola doba zdržania asi 0,7 hodiny a prietokové množstvo oxidačnej zmesi odvádzanej zo štvrtého oxidačného reaktora bolo 88,6 kilogramov/hodinu. Tento prúd obsahoval 2,2 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu, 1,6 % hmotnosti cyklohexanolu, 0,76 % hmotnosti cyklohexanónu, 0,4 % hmotnosti kyselín a 0,27 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka. Účinnosť z hľadiska požadovaného konečného produktu (to znamená cyklohexylhydroperoxidu, cyklohexanónu a cyklohexanolu) bola 87 % hmotnosti. V dôsledku expanzie tejto zmesi (za súčasného odparenia najmä cyklohexanu) bola táto reakčná zmes ochladená na 110 °C. Koncentrácia cyklohexylhydroperoxidu v zmesi po ochladiení bola 3,1 % hmotnosti.

Príklad 6

Pri realizácii postupu podľa tohto príkladu bolo do prvého reaktora v rovnakej sérii, ako bolo uvedené v príklade 5, privádzaných 181 kilogramov/hodinu cyklohexanu. Zloženie tohto prúdu bolo nasledujúce: 0,12 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu, 0,27 % hmotnosti cyklohexanolu, 0,16 % hmotnosti cyklohexanónu a 0,63 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 1 až 5 atómov uhlíka. V týchto oxidačných reaktoroch bol realizovaný rovnaký spôsob, ako je uvedené v príklade 5, pričom i podľa tohto uskutočnenia bol použitý tlak 0,97 MPa a teplota v rozmedzí od 169 do 170 °C. Okrem dusíka obsahoval prúd odvádzaný z horného priestora uvedených reaktorov cyklohexán vo forme pár v prietokovom množstve 66,5 kilogramov/hodinu s malým množstvom zložiek obsahujúcich 1 až 6 atómov uhlíka. Tieto pary boli absorbované v chladnom cyklohexáne privádzanom v prietokovom množstve 114,5 kilogramov/hodinu, pričom táto zmes bola potom použitá ako nástreková surovina do prvého reaktora. Do každého z uvedených reaktorov bol privádzaný vzduch v prietokovom množstve 1,8 kilogramu/hodinu. Reakcia realizovaná v týchto reaktoroch, a najmä doba zdržania, bola regulovaná týmto spôsobom, že v reakčnej zmesi odvádzanej z týchto reaktorov bolo obsiahnutých o niečo viac ako 2 % cyklohexylhydroperoxidu (čo bolo realizované úpravou prietokového množstva nástrekovej suroviny obsahujúcej cyklohexán). Za týchto podmienok bola doba zdržania asi 0,55 hodiny a prietokové množstvo oxidačnej zmesi odvádzanej zo štvrtého oxidačného reaktora bolo 115,5 kilogramov/hodinu. Tento prúd obsahoval 2,3 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu, 1,3 %

hmotnosti cyklohexanolu, 0,6 % hmotnosti cyklohexanónu, 0,31 % hmotnosti kyselín a 0,28 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka. Účinnosť z hľadiska požadovaného konečného produktu (to znamená cyklohexylhydroperoxidu, cyklohexanónu a cyklohexanolu) bola 88 % hmotnosti.

Postup podľa tohto príkladu dokazuje, že tu existuje celkom zrejma súvislosť medzi zvýšením reakčnej rýchlosti a zvýšením množstva zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka z približne 0,3 % hmotnosti na 0,6 % hmotnosti, pričom selektivita, pokiaľ sa týka požadovaných zlúčenín, bola rovnako v malej miere zvýšená.

Postup podľa tohto príkladu rovnako potvrdzuje, že je možné nekatalyzovanú oxidáciu cyklohexanu uskutočniť hladkým, rovnomerným a kontinuálnym spôsobom.

Príklad 7

Pri realizácii postupu podľa tohto uskutočnenia sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 6, to znamená, že rovnakým spôsobom, ako je to uvedené v tomto príklade, bolo i podľa tohto príkladu privádzané do prvého reaktora 181 kg/hodinu cyklohexanu, pričom toto prietokové množstvo pozostávalo z 90 kilogramov/hodinu čistého cyklohexanu, 66,5 kilogramu/hodinu pár odvádzaných z reaktorov a 24,5 kilogramu pár získaných pri expanzii reakčnej zmesi odvádzanej z posledného reaktora (čo malo za následok ochladenie tejto reakčnej zmesi zo 180 °C na 110 °C). Zloženie tejto cyklohexanovej nástrekovej suroviny do uvedeného prvého reaktora bolo nasledujúce: 0,19 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu, 0,35 % hmotnosti cyklohexanolu, 0,21 % hmotnosti cyklohexanónu a 0,72 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka. Prietokové množstvo reakčnej zmesi odvádzanej z posledného štvrtého reaktora zodpovedalo 115 kilogramom/hodinu. Tento prúd obsahoval 2,4 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu, 1,5 % hmotnosti cyklohexanolu, 0,8 % hmotnosti cyklohexanónu, 0,42 % hmotnosti kyselín a 0,30 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka.

Postup podľa tohto príkladu potvrdzuje, že recyklovaný prúd odvádzaný z tohto procesu je veľmi vhodný pre dopĺňanie zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka do východiskového cyklohexanónu.

Príklad 8

Podľa tohto uskutočnenia bol prúd prietoku získaný postupom podľa príkladu 6 podrobený rozkladu peroxidu, čo sa uskutočnilo rovnakým spôsobom, ako je to uvedené v príklade 1 európskeho patentu č. EP-A-92867. Takto získaná zmes, ktorá obsahovala najmä cyklohexanol a cyklohexanón, bola potom rozdelená destiláciou. V prvej destilačnej kolóne boli oddelené zložky ľahšie ako cyklohexanón. Tento podiel obsahoval hexanal, 1,2-dihydroxycyklohexán, epoxyklohexán a určité množstvo cyklohexanónu.

Podľa tohto príkladu bol rovnakým spôsobom, ako je uvedené v príklade 3, cyklohexán oxidovaný vzduchom, pričom do čistého cyklohexanu bola pridaná zmes získaná z uvedenej prvej kolóny v množstve 1,0 % hmotnosti (takže tento cyklohexán obsahoval 0,3 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 5 atómov uhlíka a 0,6 % hmotnosti zložiek obsahujúcich 6 atómov uhlíka). Po 25 minútovej oxidácii bola týmto spôsobom získaná kvapalná reakčná zmes, ktorá mala nasledujúce zloženie:

2,6 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu, 0,47 % hmotnosti cyklohexanolu, 0,74 % hmotnosti cyklohexanónu, 0,41 % kyselín a 0,62 % molového zložiek obsahujúcich 3 až 5 atómov uhlíka.

Postupy podľa uvedených príkladov dokazujú, že pri postupe prípravy cyklohexanónu a cyklohexanolu existuje niekoľko dôležitých novozistených skutočností súvisiacich s tvorbou oxidických produktov, ktoré sú veľmi výhodné a ktoré tvoria podstatu uvedeného vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy cyklohexylhydroperoxidu prevedením cyklohexánu na zmes obsahujúcu v podstate 0,5 až 8 % hmotnosti cyklohexylhydroperoxidu a 0,1 až 4 % hmotnosti cyklohexanolu a cyklohexanónu v cyklohexáne, ktorý sa vykonáva s použitím plynu obsahujúceho kyslík pri teplote v rozmedzí od 130 °C do 200 °C, pri tlaku v rozmedzí od 0,4 MPa do 5 MPa a s použitím intervalu zdržania v rozmedzí od 0,05 do 14 hodín, v neprítomnosti katalyzátora, pričom sa prípadne zmes získaná po oxidačnej reakcii podrobí čiastočnej expanzii, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že v cyklohexáne na začiatku oxidačnej reakcie je obsiahnutých 0,1 až 3 % hmotnosti oxidických produktov s priamymi alebo cyklickými alkylovými reťazcami obsahujúcimi 1 až 6 atómov uhlíka.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že oxidácia sa uskutočňuje kontinuálnym spôsobom v sérii prinajmenšom dvoch reaktorových jednotiek, pričom začiatok oxidačnej reakcie sa vykonáva v prvej reaktorovej jednotke alebo v prvých reaktorových jednotkách a v každej reaktorovej jednotke postupne narastá obsah cyklohexylhydroperoxidu, cyklohexanolu a cyklohexanónu.

3. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že oxidické produkty sa privádzajú do reaktorovej jednotky, v ktorej sa uskutočňuje naštartovanie oxidačnej reakcie.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1-3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že použité oxidické produkty sú vybrané zo skupiny zahŕňajúcej kyselinu mravčiu, kyselinu octovú, etanol, acetaldehyd, 1-propanol, 2-propanol, propanal, propanón, butanal, butanón, 1-butanol, 2-butanol, 2-pentanón, pentanal, pentanol, cyklopentanol, cyklohexanol, cyklohexanón, 6-hydroxyhexanón, 6-hydroxyhexanal, 1,2-dihydroxycyklohexán, cyklohexylhydroperoxid, cyklohexenoid a zmesi uvedených látok.

5. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1-4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že v cyklohexáne určenom na oxidovanie je obsiahnutých viac ako 0,25 % hmotnosti oxidických produktov.

6. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1-5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že oxidické produkty pochádzajú z recyklovaných prúdov postupu oxidácie cyklohexánu.

7. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1-6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že reakčná zmes po reakcii obsahuje viac cyklohexylhydroperoxidu ako cyklohexanolu plus cyklohexanónu v % hmotnosti.

8. Spôsob podľa niektorého z prechádzajúcich nárokov 1-7 na naštartovanie nekatalyzovaného postupu oxidácie cyklohexánu, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa pri ňom pridáva do cyklohexánu 0,1 až 3 % hmotnosti oxidických produktov s lineárnymi alebo cyklickými alkylovými reťazcami obsahujúcimi 3 až 6 atómov uhlíka a v následnej fáze sa touto cyklohexánovou zmesou vedie plyn obsahujúci kyslík, pričom táto zmes je udržiavaná na teplote v rozmedzí od 130 °C do 200 °C a pri tlaku v rozmedzí od 0,4 MPa do 5 MPa.

9. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov 1-8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že v cyklohexáne, ktorý sa zavádza na oxidáciu, sú obsiahnuté oxidické

produkty obsahujúce 1 až 5 atómov uhlíka s lineárnym alebo cyklickým reťazcom v množstve 0,1 % až 3 % hmotnosti.

10. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1-8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že v cyklohexáne, ktorý je privádzaný na oxidáciu, je obsiahnutých viac ako 0,1 % hmotnosti oxidických produktov obsahujúcich 1 až 5 atómov uhlíka a 0,1 až 1 % hmotnosti oxidických produktov obsahujúcich 6 atómov uhlíka.

11. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1-8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že v cyklohexáne, ktorý je privádzaný na oxidáciu, je obsiahnutých 0,1 až 3 % hmotnosti oxidických produktov obsahujúcich 6 atómov uhlíka.

12. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že v cyklohexáne na začiatku oxidačnej reakcie je obsiahnuté 0,1 až 1 % hmotnosti oxidických produktov s lineárnymi alebo cyklickými alkylovými reťazcami obsahujúcimi 6 atómov uhlíka.

13. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že v cyklohexáne na začiatku oxidačnej reakcie je obsiahnuté 0,1 až 1 % hmotnosti oxidických produktov s lineárnymi alebo cyklickými alkylovými reťazcami obsahujúcimi 1 až 5 atómov uhlíka.

14. Spôsob podľa niektorého z nárokov 12-13, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedená oxidačná reakcia sa vykonáva kontinuálnym spôsobom v sérii prinajmenšom dvoch reaktorových jednotiek, pričom začiatok oxidačnej reakcie sa uskutočňuje v prvej reaktorovej jednotke alebo v prvých reaktorových jednotkách a množstvo cyklohexylhydroperoxidu, cyklohexanolu a cyklohexanónu postupne narastá v každej reaktorovej jednotke.

Koniec dokumentu
