

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

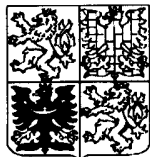
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3156-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27. 03. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **02.04.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9604379**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/FR97/00559**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/36673**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 D	61/44
B 01 J	23/92
C 07 C	51/31
C 07 C	51/42
C 07 C	55/14

(71) Přihlášovatel:

RHODIA-FIBER & RESIN INTERMEDIATES,
Courbevoie Cédex, FR;

(72) Původce:

Fache Eric, Villeurbanne, FR;
Horbez Dominique, Franconville, FR;
Leconte Philippe, Meyzieu, FR;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob izolace katalyzátoru pomocí
membránové elektrodialýzy**

(57) Anotace:

Vynález se týká izolace katalyzátoru použitého při molekulární oxidační reakci v homogenní fázi. Způsob izolace homogenního katalyzátoru rozpuštěného ve směsi, která také obsahuje nejméně jednu alifatickou dikyselinu, přičemž katalyzátor obsahuje kobalt a izolace se provádí pomocí membránové elektrodialýzy spočívá v tom, že elektrodialytická jednotka obsahuje sadu buněk, přičemž každá buňka se skládá ze dvou sousedních oddělení koncentrace a ředění, která jsou střídavě oddělena kationtovými membránami a aniontovými membránami.

CZ 3156-98 A3

ZPŮSOB IZOLACE KATALYZÁTORU POMOCÍ MEMBRÁNOVÉ ELEKTRODIALÝZYOblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu izolace katalyzátoru z roztoku pomocí membránové elektrodialýzy.

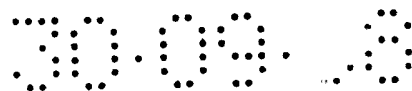
Přesněji se předkládaný vynález týká izolace katalyzátoru, který se používá při oxidačních reakcích molekulárním kyslíkem v homogenní fázi.

Dosavadní stav techniky

Počet oxidačních zpracování za použití homogenní katalýzy je relativně velký. Oxidace cykloalkanů na odpovídající dikyseliny se tedy může provádět pomocí rozpustných solí těžkých kovů jako je kobalt nebo mangan.

US patent 2 223 493, uveřejněný v prosinci 1940, popisuje oxidaci cyklických uhlovodíků na odpovídající dikyseliny v kapalně fázi obvykle obsahující kyselinu octovou, při teplotě nejméně 60 °C, pomocí plynu obsahujícího kyslík a v přítomnosti oxidačního katalyzátoru jako je sloučenina kobaltu. Tento patent zkoumá izolaci kyseliny adipové připravené krystalizací, ale nezahrnuje jakoukoli zmínku o způsobu recyklace katalyzátoru do nové oxidační operace, ani aktivitu, kterou by mohl jednou nebo vícekrát recyklovaný katalyzátor mít.

Patent FR-A-2 722 783 popisuje postup pro izolaci a recyklaci kobaltového katalyzátoru, který se použil pro oxidaci cyklohexanu na kyselinu adipovou, po oddělení hlavních reakčních produktů a nejméně části kyseliny octové z reakční směsi. Tento způsob se skládá v podstatě z extrakce většiny katalyzátoru za pomoci cyklohexanu nebo směsi cyklohexanu a kyseliny octové. Tento způsob je účinný a recyklovaný



katalyzátor neztrácí svou aktivitu. Zahrnuje však velké množství rozpouštědla a vyžaduje několik následných operací.

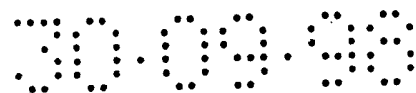
Proto se objevil požadavek na nalezení využitelného způsobu izolace homogenního katalyzátoru rozpuštěného v reakční směsi, který je stejně účinný a který je snadněji proveditelný.

Patent US 4 680 098 popisuje způsob získání kobaltových a manganových iontů ze zředěného vodného roztoku obsahujícího často také nečistoty, pomocí izolace v elektrodialyzéru obsahujícím tříkanálové jednotky. V tomto způsobu se kovové ionty znovu nezískají v jejich původní formě.

Patent FR-A-1 591 176 popisuje způsob zpětného získání kovových katalyzátorů a kyseliny dusičné, které jsou přítomny v matečných loužích vzniklých po separaci reakční hmoty získané při oxidaci cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu kyselinou dusičnou. Tento způsob zahrnuje průchod části matečných louhů obsahujících soli kovů, kyselinu dusičnou a organické kyseliny do komory pro elektrodialýzu. Použitými kovovými katalyzátory jsou soli mědi a vanadu.

Patent FR-A-2 026 288 popisuje způsob pro zpětné získání velké části kyseliny dusičné a iontů kovů z kyselé kapaliny, která zbude po přípravě kyseliny adipové pomocí oxidace cyklohexanonu nebo cyklohexanolu v kapalně fázi. Tento způsob zahrnuje zavedení kapaliny do přístroje pro elektrodialýzu obsahujícího jeden nebo více elektrodialyzérů za zpětného získání kyseliny dusičné a iontů kovů z této kapaliny, kterou může být voda nebo zředěný roztok kyseliny dusičné. Použitými kovovými katalyzátory jsou soli mědi nebo vanadu.

Tyto dva způsoby jsou velmi podobné, nebo dokonce stejné, a použité roztoky obsahují vysoké koncentrace kyseliny dusičné. Tento zvláštní rys značně podporuje oddělení solí kovů, ve formě dusičnanů, nedisociovaných karboxylových kyselin.



Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká izolace homogenního katalyzátoru použitého při oxidaci cyklohexanu kyslíkem, a proto nezahrnuje kyselinu dusičnou.

Vynález se přesněji týká způsobu izolace homogenního katalyzátoru rozpuštěného ve směsi, která také obsahuje nejméně jednu alifatickou dikyselinu. Tento způsob se vyznačuje tím, že katalyzátor obsahuje kobalt a izolace se provádí pomocí membránové elektrodialýzy.

Homogenní katalyzátory jsou kovové sloučeniny obvykle používané pro oxidaci cykloalkanů na alifatické dikyseliny. Přesněji jsou to katalyzátory obsahující kobalt, samotný nebo s jinými kovy jako je mangan, měď, železo, vanad nebo cer nebo směsi těchto kovů. Tyto kovy jsou ve formě sloučenin, které jsou rozpustné v reakční směsi pro oxidaci cykloalkanu. Těmito sloučeninami jsou hydroxidy, oxidy a organické nebo anorganické soli. Výhodnými sloučeninami jsou soli kobaltu, samotné nebo v kombinaci s jinými sloučeninami založenými na kovech, jako jsou mangan a/nebo měď a/nebo železo a/nebo cer a/nebo vanad.

Příklady těchto solí kobaltu jsou například chlorid kobaltu, bromid kobaltu, dusičnan kobaltu a karboxyláty kobaltu jako je octan kobaltu, propionát kobaltu, adipát kobaltu, glutarát kobaltu nebo sukcinát kobaltu. Protože jedno z rozpouštědel nejčastěji používaných pro oxidaci cykloalkanů je kyselina octová, je zejména výhodný tetrahydrát octanu kobaltu.

Směs, která se podrobí membránové elektrodialýze, obsahuje nejméně jednu dikyselinu vzniklou během oxidace cykloalkanu a často také jednu nebo více jiných dikyselin, které také vzniknou jako vedlejší produkty. Také může obsahovat všechny vedlejší produkty reakce. Pokud se katalyzátor použije pro

oxidaci cyklohexanu, převážně se získá kyselina adipová, ale také kyselina glutarová a kyselina jantarová, a také menší nebo větší množství cyklohexanolu, cyklohexanonu, cyklohexylesterů, laktonů a hydroxykarboxylových kyselin.

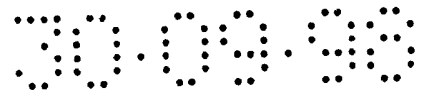
Ačkoli se oxidační reakce obvykle provádí v organickém rozpouštědle, v případě oxidace cyklohexanu s výhodou v kyselině octové, nebo, pokud je to vhodné, bez rozpouštědla, směs pro elektrodialýzu s výhodou obsahuje vodu.

Směs, která má obsahovat homogenní katalyzátor, proto s výhodou obsahuje vodu; bývá možné rozpouštědlo, které bylo použito při způsobu, kterým vznikl roztok, který se má zpracovat, úplně nebo částečně nahradit před elektrodialýzou vodou. Voda obvykle představuje 10 až 100 % směsi rozpouštědla v roztoku, který se podrobí elektrodialýze, a s výhodou 50 až 100 % této směsi rozpouštědel.

Elektrodialýza je způsob, který, při působení přímého elektrického pole, umožňuje ionizovaným částicím přítomným v roztoku, který se zpracovává, být extrahovány pomocí migrace přes výměnnou membránu.

Použitý přístroj pro elektrodialýzu obsahuje různá oddělení střídavě oddělená kationtovou a aniontovou membránou. Tato oddělení se dělí na zředěná oddělení (D), ze kterých se odčerpává izolovaná sloučenina, t.j. katalyzátor podle způsobu v souladu s předkládaným vynálezem a koncentrovaná oddělení (C), která se naproti tomu obohacují izolovanou sloučeninou.

Prakticky při působení elektrického pole kationty ve zpracovávaném roztoku putují směrem ke katodě, opouštějí přes kationtově výměnnou membránu (kationtovou membránu) oddělení (D), kde se původně nalézaly. Když se přesunou do dalšího oddělení (C), nemohou jej opustit z důvodu přítomnosti další aniontově výměnné membrány (aniontové membrány). Zároveň putují



anionty k anodě, procházejí aniontovou membránou a vstupují do přilehlého oddělení (C), které nemohou následně opustit, protože je přítomna další kationtová membrána.

Dvě sousední oddělení (C) a (D) tvoří elektrodialyzní buňku. Elektrodialyzér obsahuje sadu mnoha buněk. Počet buněk na elektrodialyzér je obvykle tak velký, jak je to možné. Například může být s výhodou tento počet 10 až 500 buněk.

Prakticky jsou aniontové a kationtové membrány střídavě umístěny v systému kalolisového typu.

Homopolární membrány použité při způsobu podle vynálezu se dělí do dvou velkých tříd podle způsobu výroby.

Za prvé jsou to heterogenní membrány, které se připraví z výměnných pryskyřic smíšených s pojivem jako je polyvinylchlorid, polyethylen a podobně. Takto připravené kombinace mohou například potahovat polyesterové nebo polyakrylonitrilové tkaniny.

Jsou to také homogenní membrány, které se získají zavedením funkční skupiny na inertní nosič pomocí chemického nebo radiochemického naroubování. Chemický způsob, který je rozšířenější, se obvykle skládá z funkcionalizace latexu polymeru obsahujícího aromatické jádro, jako je styren/divinylbenzen nebo styren/butadien. Takto funkcionalizovaný latex se potom použije k potažení plátna jako v případě heterogenní membrány. Radiochemický způsob obvykle obsahuje naroubování aromatické sloučeniny, jako je styren, pod vlivem radiace na inertní nosič jako je plát polyethylenu nebo polytetrafluorethylenu. Aromatické jádro se potom funkcionalizuje jako v chemickém způsobu.

Kationtově výměnné membrány (kationtové membrány) obsahují silně kyselé skupiny, ve většině případů sulfonátové skupiny, nebo slabší kyselé skupiny, obvykle karboxylátové skupiny. Méně

často mohou být kyselými skupinami skupina PO_3^{2-} , skupina HPO_2^- , skupina AsO_3^{2-} a skupina SeO_3^- .

Aniontově výměnné membrány (aniontové membrány) obsahují silně bazické skupiny, ve většině případů kvarterní amoniové skupiny, nebo slabší bazické skupiny, ve většině případů aminoskupiny. Méně často jsou bazickými skupinami kvarterní fosfoniové skupiny nebo sulfoniové skupiny.

Ve způsobu podle předkládaného vynálezu kationtová membrána s výhodou obsahuje silně kyselé skupiny a s výhodou mezi ně patří sulfonátové skupiny, a aniontové membrány s výhodou obsahují silně bazické skupiny a s výhodou mezi ně patří kvarterní amoniové skupiny.

Kromě membrán elektrodialyzér samozřejmě obsahuje katodu a anodu. Anoda se skládá z materiálů, které se běžně používají při elektrodialýze, například z grafitu, titanu potaženého drahým kovem nebo oxidem drahého kovu, zejména titanu potaženého platinou. Katoda se také skládá z materiálů, které se běžně používají při elektrodialýze, například z grafitu, nerezové oceli nebo niklu.

Elektrodialyzér se naplní roztokem, který se bude zpracovávat, a který je nejméně částečně vodný. Je také nutné, aby koloval anolytový roztok okolo anody a katolytový roztok okolo katody. Tyto roztoky často obsahují jeden roztok elektrolytu. Ve způsobu podle předkládaného vynálezu je okruh jednoho elektrolytu velmi vhodný. Úkolem roztoku elektrolytu je zajistit dostatečnou měrnou vodivost. Tato měrná vodivost je s výhodou rovna nebo vyšší než 20 milisiemensů na centimetr (mS/cm), bez toho jsou nižší meze považovány v souladu se způsobem podle předkládaného vynálezu za kritické.

Použitým elektrolytem je ionizovatelná sloučenina jako sůl, kyselina nebo báze. Elektrolyt je s výhodou vybrán z neelek-

troaktivních sloučenin. Například se tedy v průmyslovém měřítku s výhodou nevyužívají chloridy, které mohou na anodě generovat chlor.

Mezi příklady elektrolytů patří neutrální soli jako jsou sulfáty, kyseliny jako je kyselina sulfamová, karboxylové kyseliny rozpustné ve vodě a kyselina sírová. Jako elektrolyt mohou být také použity soli kovových katalyzátorů, s výhodou soli kobaltu, jako je například acetát kobaltu.

V souladu se způsobem podle předkládaného vynálezu bude nutné zabránit srážení kovové sloučeniny, která má být izolována pomocí elektrodialýzy, ke kterému může dojít vlivem pH roztoku elektrolytu. To je důvod, proč se s výhodou vybere kyselý elektrolyt.

Napětí použité v elektrodialyzéru musí být takové, aby se zabránilo polarizaci systému, to je disociaci vody působením příliš intenzivního elektrického pole. Obvykle je vhodné napětí 0,5 voltu až 2,5 voltu/buňku a s výhodou 0,5 voltu až 1,5 voltu/buňka. Polarizační efekt může být potlačen zvýšením turbulence kapaliny při použití tenkých buněk společně s oddělovacími rámy. Výhodné jsou buňky, které mají šířku 0,5 mm až 2 mm, výhodněji 0,75 až 1,5 mm.

Teplota, při které se způsob podle předkládaného vynálezu provádí, leží v oblasti, která je kompatibilní se stabilitou membrán. Zatímco je v zásadě zvýšená teplota výhodnější, protože dochází ke zvýšení pohyblivosti elektrolytu a snížení viskozity zpracovávaného roztoku, zvýšená teplota způsobuje zkrácení životnosti membrán. Způsob se proto provádí při teplotě nižší nebo rovné 50 °C a výhodněji při teplotě mezi 20 a 40 °C.

Elektrodialyzér může pracovat různými způsoby. Za prvé může pracovat nepřetržitě (přímotoká činnost), kdy zpracovávaný

roztok nepřetržitě prochází zařízením; pokud to stupeň zpracování vyžaduje, potom se mnoho stupňů upraví do série. Systém může také pracovat přetržitě (činnost se zpětným oběhem), kdy se zpracováváný roztok nechá znovu procházet buňkami, dokud se nedosáhne požadovaného stupně zpracování. Nakonec může také pracovat přímotokým způsobem s částečným zpětným oběhem.

Reakční směs, ve které je přítomen homogenní katalyzátor, který se má izolovat, společně s dikyselinami pochází z procesu oxidace cykloalkanů na odpovídající dikyseliny. Pro zjednodušení podstaty se bude následující popis týkat oxidace cyklohexanu na kyselinu adipovou, za vzniku menšího, přesto ale velkého množství kyseliny glutarové a kyseliny jantarové.

Před zpracováním této směsi pomocí elektrodialýzy je obvykle výhodné provést některé operace, které zejména umožní izolovat většinu kyseliny adipové, která je v tomto způsobu cílovou sloučeninou.

Izolace se může provést známým způsobem, například srážením kyseliny adipové ochlazením směsi.

Aby se zajistilo provedení elektrodialýzy v souladu s předkládaným vynálezem, zbývající roztok se potom převede do vody, popřípadě po částečném nebo úplném odstranění organického rozpouštědla, které může být obsaženo.

Roztok, který se zpracovává pomocí elektrodialýzy obvykle obsahuje 0,0001 mol až 1 mol katalyzátoru na kilogram, 0,001 mol až 1 mol kyseliny glutarové na kilogram, 0,001 mol až 1 mol kyseliny jantarové na kilogram a 0,001 molu až 1 mol kyseliny adipové na kilogram.

Příklady, které budou následovat, ilustrují předkládaný vynález.

Příklady provedení vynálezu**Příklad 1**

Použitý přístroj pro elektrodialýzu obsahuje sadu 10 buněk o 2 dm² aktivní plochy, každá se skládá z oddělení, do kterého se zavádí zpracováváný roztok (oddělení D, kde se bude jmenovaný roztok katalyzátoru ředit) a z oddělení C, do kterého se bude během elektrodialýzy katalyzátor přesunovat.

Membrány oddělující každé oddělení D od sousedního oddělení C jsou:

- aniontová membrána značky Neosepta AMX s kvarterními amoniiovými skupinami,
- kationtová membrána značky Neosepta CMX se sulfonátovými skupinami.

Elektrolyt obsahuje vodný roztok sulfamové kyseliny, který má měrnou vodivost 20 mS/cm při 20 °C. Oběhový průtok tohoto roztoku je 400 l/hodinu a jeho objem je 2 l.

Zpracováváný vodný roztok má objem 1,6 l a původně obsahuje:

- 0,18 mol/kg kyseliny adipové
- 0,87 mol/kg kyseliny glutarové
- 0,36 mol/kg kyseliny jantarové
- 0,27 mol/kg kobaltu ve formě acetátu kobaltu.

Použil se přetržitý způsob (způsob se zpětným oběhem).

Oběhový průtok tohoto roztoku v odděleních D je 180 l/hod.

Roztok, který teče v oddělení C, a do kterého přechází soli kobaltu, je původně vodný roztok chloridu sodného o koncentraci 5 g/l; jeho objem je 1,6 l a jeho průtok je 180 l/hod.

Původní měrná vodivost všech roztoků v oddělení C je 10 mS/cm.

Elektrodialýza se provádí při napětí 18 V.

Aby se mohl sledovat postup operace, odebírají se v pravidelných intervalech vzorky různých roztoků. Kobalt se stanoví pomocí atomové absorpce a dikyseliny pomocí chromatografie v plynné fázi. Také se sleduje pH, měrná vodivost a objem roztoku.

Tabulka 1 níže porovnává výsledky měření týkajícího se pH, měrné vodivosti a objemu roztoků.

Tabulka 2 níže porovnává výsledky týkající se koncentrací v mol/kg u různých vzorků. Pokud jde o definice, L1 označuje roztok z oddělení D, také nazývaný jako přírodní roztok, L2 označuje roztok z oddělení C, také nazývaný jako koncentrovaný roztok a L3 označuje roztok elektrolytu.

Jak je možné přesvědčit se z výsledků tabulky 1, z přírodního roztoku se vyčerpává voda; vysvětluje se to skutečností, že ionty, které migrují, jsou hydratované a že na konci testu je rozdíl v měrné vodivosti mezi přírodním roztokem a koncentrovaným roztokem značný (jev osmózy).

Aby se ustanovila přesná bilance, jsou výsledky v tabulce 2 uvedeny jako změny v objemu. Výsledky v tabulce 2 jsou vyjádřeny za předpokladu, že se původně zpracovával 1 kg kapaliny.

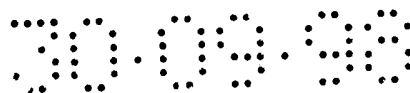
Značka „-“ v tabulce znamená, že se neprovádělo měření.

Tabulka 1

Čas v min	Testovaný roztok	Teplota ve °C	pH	Měrná vodivost v mS/cm	Objem v ml
0	L1	20.0	3.5	10.7	1600
0	L2	20.0	4.6	10.1	1600
0	L3	20.0	-	20.0	2000
18	L1	-	3.5	9.6	1567
20	L2	-	4.7	14.1	1639
38	L1	-	3.2	7.6	1530
40	L2	27.2	4.7	16.4	1677
57	L1	28.4	2.9	5.1	1495
58	L2	-	4.9	17.8	1712
80	L1	-	2.1	1.9	1416
80	L2	-	4.8	18.8	1793
86	L1	30.2	2.0	1.8	1405
86	L2	-	4.8	18.9	1805

Tabulka 2

Čas v min	Testovaný roztok	Co v mol/kg	Kys. adipová v mol/k g	Kys. glutarová mol/kg	Kys. jantarová mol/kg
0	L1	0.267	0.183	0.869	0.355
0	L2	0	0	0	0
0	L3	0	0	0	0
0	celkově	0.267	0.183	0.869	0.355
18	L1	0.192	0.184	0.867	0.340
20	L2	0.066	0	0	0.002
20	celkově	0.258	0.184	0.867	0.342
38	L1	0.137	0.175	0.822	0.316
40	L2	0.127	0.005	0.050	0.036
40	celkově	0.264	0.180	0.872	0.352
57	L1	0.064	0.174	0.827	0.306
58	L2	0.193	0	0.044	0.076
58	celkově	0.257	0.174	0.871	0.382
80	L1	0.005	0.149	0.753	0.271
80	L2	0.251	0	0.082	0.080
80	celkově	0.256	0.149	0.835	0.351
86	L1	0.0005	0.163	0.774	0.269
86	L2	0.244	0	0.081	0.078
86	L3	0.001	0	0	0.004
86	celkově	0.245	0.163	0.855	0.351



Příklad 2

Oxidace cyklohexanu na kyselinu adipovou

Cílem tohoto příkladu je připravit roztok, který se použije ve způsobu izolace katalyzátoru pomocí elektrodialýzy.

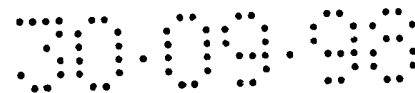
Izolovaný autokláv o objemu 1,5 litru, vyrobený z titanu a vybavený turbínou a různými přívody pro reaktanty a kapaliny nebo odvody pro reakční produkty a kapaliny se nejprve propláchne dusíkem a potom se naplní při teplotě místnosti následujícími látkami:

- tetrahydrát acetátu kobaltu: 4,0 g
- kyselina octová: 359 g
- cyklohexan: 289,7 g
- acetaldehyd: 1,2 g

Po uzavření autoklávu se tlak dusíku zvýší na 2 MPa (20 bar), směs se začne míchat (800 otáček za minutu) a teplota se během 29 minut zvýší na 120 °C. Dusík se potom nahradí vzduchem o 2 MPa obsahujícím 4 % kyslíku. Ovádění plynu se udržuje na 250 litrech za hodinu.

Po úvodní 10minutové periodě, během které se nespotřebává kyslík, se teplota náhle zvýší na 106 °C a začne se spotřebávat kyslík. Obsah kyslíku ve vzduchu se pomocí průtokoměru zvýší na 16 %. Obsah kyslíku na výstupu zůstává během celého testu nižší než 5 %. Střední teplota v autoklávu se udržuje na 106-107 °C.

Když se spotřebuje 50 l kyslíku (což odpovídá přibližně 20% konverzi cyklohexanu), kontinuálně se přidá cyklohexan (4,3 ml/min) a octový roztok tetrahydrátu acetátu kobaltu o obsahu 1,1 % hmotnostní (průtok 3,9 ml/min).



Přidávání pokračuje dokud získaná reakční směs neobsahuje asi 5700 g kyseliny adipové a octová fáze netvoří 35,3 kg a cyklohexanová fáze 10,3 kg.

Množství kapaliny v autoklávu se udržuje konstantní pomocí testu hladiny. Reakční směs se odebere do skleněné nádoby zahřáté na 70 °C pomocí servomechanismem kontrolovaného pneumatického ventilu na dně.

Oddělení dvou fází reakční směsi proběhlo při 70 °C.

Octová vrstva se zahustila asi na 19 kg. Vykrytalizovala kyselina adipová a oddělila se pomocí filtrace. Rekrystalizovala se z vody (takto se získalo 4,2 kg čisté kyseliny adipové).

Směs octového a vodného roztoku pocházejícího z krystalizace a rekrystalizace kyseliny adipové představuje asi 11,5 kg. Směs se zahustí přibližně na 50 % původní hmoty, a potom se zředí asi tak dvojnásobkem hmoty vodou. Část cyklohexanonu, cyklohexanolu a esterové sloučeniny se odstraní usazením a oddělením.

Takto se získá vodně-octový roztok o následujícím složení:

- kobalt	0,4485 % hmotnostního
- kyselina octová	193 g na kilogram roztoku
- voda	626 g na kilogram roztoku
- kyselina adipová	41 g na kilogram roztoku
- kyselina glutarová	27,9 g na kilogram roztoku
- kyselina jantarová	13,3 g na kilogram roztoku
- kyselina hydroxykapronová	4,8 g na kilogram roztoku

- kyselina hydroxyadipová 9,4 g na kilogram roztoku
- cyklohexanon 10,6 g na kilogram roztoku
- cyklohexanol 5,7 g na kilogram roztoku
- cyklohexylacetát 3,4 g na kilogram roztoku
- butyrolakton 6,4 g na kilogram roztoku
- valerolakton 0,8 g na kilogram roztoku
- různé cyklohexylestery 41,2 mmol na kilogram roztoku.

Příklad 3

Použitý elektrodialyzér obsahuje sadu 10 buněk o 2 dm² aktivní plochy, každá tvoří oddělení, kde se zpracovává vodně-octový roztok připravený podle příkladu 2, který se přivede do oddělení D, kde se ze jmenovaného roztoku odčerpává katalyzátor a oddělení C, kam během elektrodialýzy přechází kobaltový katalyzátor.

Membrány oddělující každé oddělení D od sousedního oddělení C jsou:

- aniontová membrána značky Neosepta AMX s kvarterními amoniiovými skupinami,
- kationtová membrána značky Neosepta CMX se sulfonátovými skupinami.

Elektrolyt tvoří vodný roztok kyseliny sulfamové, která má měrnou vodivost 20 mS/cm při 20 °C. Oběhový průtok tohoto roztoku je 400 l/hod a jeho objem je 2 l.

Vodně-octový roztok, který se zpracovává má objem 1,6 l (složení je uvedeno v příkladu 2).

Použil se přetržitý způsob provedení (postup se zpětným oběhem).

Oběhový průtok tohoto roztoku v oddělení D je 180 l/hod.

Roztok, který protéká oddělením C, a do kterého budou přecházet soli kobaltu, je původně vodný roztok tetrahydrátu acetátu kobaltu o koncentraci 10 g/l, který má počáteční vodivost 3,5 mS/cm; má objem 1,6 l a teče při průtoku 180 l/hod.

Elektrodialýza se provádí při napětí 18 V.

Aby se mohl sledovat postup operace, v pravidelných intervalech se odebírají vzorky. Kobalt se stanoví pomocí atomové absorpce a dikyseliny a ostatní organické sloučeniny pomocí chromatografie v plynné fázi. Také se sleduje hodnota pH, měrné vodivosti a objem roztoku.

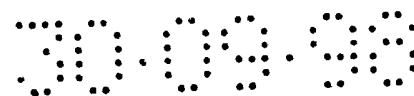
Jak již bylo uvedeno v příkladu 1, z plnicího roztoku se vyčerpává voda; vysvětluje se to skutečností, že ionty, které putují, jsou hydratované a na konci testu je rozdíl v měrné vodivosti mezi plnicím roztokem a koncentrovaným roztokem velký (jev osmózy).

Aby se ustanovila přesná bilance, jsou výsledky v tabulce 3 a 4 uvedeny jako změny v objemu. Výsledky jsou uvedeny s předpokladem, že se původně zpracovával 1 kg roztoku.

Tabulka 3 porovnává výsledky ve vztahu k Co katalyzátoru; tabulka 4 porovnává výsledky týkající se organických sloučenin přítomných ve zpracovávaném roztoku.

Tabulka 3

Čas v minutách	Testovaný roztok	Kobalt v mol/kg	Co %/ původní Co v L1
0	L1	0.070	100
0	L2	0.026	0
0	L3	0	0
0	celkově	0.096	
8	L1	0.037	53
9	L2	0.043	24.5
17	L1	0.017	24.5
18	L2	0.061	50
25	L1	0.004	6
26	L2	0.075	70
28	L1	0.002	3
28	L2	0.088	88.5
28	L3	0.006	8.5
28	celkově	0.096	



Tento test na směsi pocházející z oxidace cyklohexanu na kyselinu adipovou ověřuje účinnost izolace Co katalyzátoru pomocí elektrodialýzy.

Tabulka 4

Sloučeniny	Zůstatek v % vzhledem k původnímu roztoku L1		
	čas 0 min	čas 17 min	čas 28 min
kyselina adipová	100	97,5	98,5
kyselina glutarová	100	95	93,5
kyselina jantarová	100	91,5	88
kyselina hydroxykapronová	100	100	100
kyselina hydroxyadipová	100	89	88
cyklohexanol	100	96	100
cyklohexylacetát	100	91	97,5
cyklohexanon	100	97	98
butyrolakton	100	91	79
jiné cyklohexylestery	100	100	100
kyselina octová	100	96	96

Organické sloučeniny zůstávají převážně v plnicím roztoku.

Příklad 4

Použitý elektrodialyzér je stejný jako v příkladu 3 a vodně octový roztok, který se zpracovává je takový, jako byl připraven v příkladu 2.

Roztok, který protéká v odděleních C a do kterého budou přecházet soli kobaltu je původně roztok L2 získaný v předchozím testu elektrodialýzy části roztoku připraveného v příkladu 2 a roztok elektrolytu L3 také pochází ze stejného předchozího testu.

Všechny použité podmínky jsou stejné jako v příkladu 3.

Úkolem tohoto testu je ukázat, že koncentrovaný roztok z oddělení C může být postupně obohacen kobaltem.

Jak již bylo uvedeno v příkladu 1, z plnicího roztoku se odebírá voda; vysvětluje se to skutečností, že ionty, které putují jsou hydratované, a že na konci testu je rozdíl v měrné vodivosti plnicího roztoku a koncentrovaného roztoku značný (jev osmózy).

Aby se ustanovila přesná rovnováha, budou výsledky v tabulce 5 a 6 uvedeny jako změny objemu. Výsledky jsou vyjádřeny za předpokladu, že se původně zpracovával 1 kg kapaliny.

Tabulka 5 porovnává výsledky týkající se kobaltového katalyzátoru; tabulka 6 porovnává výsledky týkající se organických sloučenin přítomných v roztoku, který se zpracovává.

Tabulka 5

Čas v minutách	Testovaný roztok	Kobalt v mol/kg	Co %/ původní Co v L1
0	L1	0.075	100
0	L2	0.086	0
0	L3	0.010	0
0	celkově	0.171	
7	L1	0.045	60
8	L2	0.098	15.5
16	L1	0.032	43
17	L2	0.120	46
25	L1	0.012	16
26	L2	0.133	63
30	L1	0.005	7
30	L2	0.153	89
30	L3	0.017	9
30	celkově	0.175	

Tento příklad za použití roztoku, který byl již koncentrovaný na Co v odděleních C, potvrzuje účinnost izolace kobaltového katalyzátoru pomocí elektrodialýzy a možnost získání roztoků, které jsou ještě koncentrovanější pokud jde o kobalt.

Tabulka 6

Sloučeniny	Zůstatek v % vzhledem k původnímu roztoku L1		
	čas 0 min	čas 16 min	čas 30 min
kyselina adipová	100	104	95
kyselina glutarová	100	99,5	91,5
kyselina jantarová	100	95	83,5
kyselina hydroxykapronová	100	100	99
kyselina hydroxyadipová	100	100	88
cyklohexanol	100	99	100
cyklohexylacetát	100	92,5	100
cyklohexanon	100	97	100
butyrolakton	100	100	100
jiné cyklohexylestery	100	100	93
kyselina octová	100	95	95



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob izolace homogenního kovového katalyzátoru rozpuštěného ve směsi, která také obsahuje nejméně jednu alifatickou dikyselinu v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor obsahuje kobalt a izolace se provádí pomocí membránové elektrodialýzy v přístroji pro elektrodialýzu, který obsahuje sadu mnoha buněk, každá buňka se skládá ze dvou sousedních oddělení koncentrace (C) a ředění (D), která jsou střídavě oddělena kationtovými membránami a aniontovými membránami.
2. Způsob podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor je vybrán z katalyzátorů obsahujících kobalt, samotný nebo s jinými kovy jako je mangan, měď, železo, vanad nebo cer nebo jejich směsi.
3. Způsob podle nároku 2 v y z n a č u j í c í s e t í m , že kovy jsou ve formě sloučenin, které jsou rozpustné v reakční směsi pro oxidaci cykloalkanů, jako jsou hydroxidy, oxidy a organické nebo anorganické soli.
4. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor je vybrán ze solí kobaltu, samotných nebo v kombinaci s jinými sloučeninami založenými na kovech jako je mangan a/nebo měď a/nebo železo a/nebo cer a/nebo vanad.
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4 v y z n a č u j í c í s e t í m , že směs, která se podrobí membránové elektrodialýze, obsahuje nejméně jednu dikyselinu vzniklou při oxidaci cykloalkanu a jednu nebo více jiných dikyselin, které také vzniknou jako vedlejší produkty, s výhodou kyselinu adipovou a také kyselinu glutarovou a kyselinu jantarovou.

6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5 v y z n a č u - j í c í s e t í m , že směs, ve které se nachází homogenní katalyzátor, obsahuje vodu; je možné rozpouštědlo, které se použije při způsobu přípravy roztoku pro zpracování pomocí elektrodialýzy, úplně nebo částečně nahradit před elektrodialýzou vodou.
7. Způsob podle nároku 6 v y z n a č u j í c í s e t í m , že voda představuje 10 až 100 % směsi rozpouštědel roztoku, který se zpracovává pomocí elektrodialýzy, a s výhodou 50 až 100 % této směsi rozpouštědel.
8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 7 v y z n a č u - j í c í s e t í m , že membránu tvoří matrice, na kterou se naroubují funkční skupiny, které jsou buď aniontové, jako jsou sulfonátové skupiny v případě kationtových membrán, nebo kationtové, jako jsou kvarterní amoniové skupiny v případě aniontových membrán.
9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 8 v y z n a č u - j í c í s e t í m , že roztok, který se zpracovává pomocí elektrodialýzy obsahuje 0,0001 mol až 1 mol katalyzátoru na kilogram, 0,001 mol až 1 mol kyseliny glutarové na kilogram, 0,001 mol až 1 mol kyseliny jantarové na kilogram a 0,001 mol až 1 mol kyseliny adipové na kilogram.