



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 445

(11) (B1)
(13)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 51/06

(22) Přihlášeno 09 04 88

(21) PV 2424-88.E

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

MAČEK VLADIMÍR ing., JASANSKÝ ZDENĚK, LITVÍNOV,
POKORNÝ PAVEL ing., HOŘOVIČKY, KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV,
LOUKOTA JIŘÍ, MOST, PAŘÍZEK MIROSLAV, LITVÍNOV

(54) Způsob izolace solí kobaltu při oxonaci propylenu

(57) Způsob izolace solí kobaltu při oxonaci propylenu syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý a vodík za katalytického působení karbonylů kobaltu, při němž se sníží obsah karbonylů železa v syntézním plynu jeho předčištěním při zvýšené teplotě 170 až 250 °C při hydrolýze karbonylsulfidu nebo/a vypíráním roztokem manganistanu draselného a destilační zbytek po oxonaci se vypírá zředěnou 2 až 8% kyselinou dusičnou a ze získaných zředěných roztoků procesních vod se získá kobalt srážením, sedimentací a opětným rozpouštěním kyselinou dusičnou.

Vynález se týká izolací solí kobaltu při oxonaci propylenu syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý a vodík za katalytického působení karbonylů kobaltu, při které se jako hlavní produkt získává směs n-butyraldehydu a i-butyraldehydu.

Jako oxonační katalyzátory bývají přítomny buď karbonyly kobaltu samotné, nebo tepelně odolné karbonyly kobaltu nebo rhodia ve formě komplexů. Tento vynález se týká jen těch případů, kdy katalyzátorem oxonace jsou samotné karbonyly kobaltu.

U zavedených oxonačních postupů se karbonyly kobaltu obsažené ve vyrobeném produktu oxonace izolují například praním zředěnou anorganickou kyselinou a takto získané soli kobaltu se používají k přípravě čerstvého oxonačního katalyzátoru.

Při přípravě olejorozpustné soli kobaltu se osvědčilo dávkovat oxonační katalyzátor obsahující kobaltnatou sůl ve formě naftenátů, ve formě solí kyseliny laurové, kyseliny 2-etylhexanové apod. Při tomto postupu je obvyklé, že dochází ke ztrátám kobaltu. Podle časopisu *Neftepererabotka i neftechimija* 1987, č. 4, str. 28 se obvykle na 1 t vyrobených alkoholů, získaných z produktu oxonace musí nahradit ztráty v množství až 280 g kobaltu. Vzhledem k vysokým cenám kobaltu je žádoucí ztráty kobaltu snižovat. Při tomto uspořádání je také obvyklé, že recirkulované soli kobaltu v oxonační jednotce jsou znečištěny solemi železa, což je nežádoucí. Zvýšený obsah solí železa v oxonačním katalyzátoru zvyšuje vznik nežádoucích výševroucích podílů a proto obvykle nelze soli kobaltu regenerované z procesu dále využívat k přípravě katalyzátorů.

Nyní bylo zjištěno, že lze snížit ztráty kobaltu z dosud obvyklých až 280 g na jednu tunu oxo-alkoholů na hodnotu nižší než 70 g kobaltu, např. na 50 g/t a současně snížit nežádoucí znečištění sloučeninami železa a tím zvýšit využitelnost získaného kobaltu k přípravě čerstvého oxonačního katalyzátoru při zachování vysokého stupně selektivity oxonace.

Způsob izolace solí kobaltu při oxonaci propylenu syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý a vodík, připraveným z generátorového plynu jeho předčištěním zahrnujícím hydrolyzu karbonylsulfidu, za katalytického působení karbonylů kobaltu, připravených z olejorozpustné kobaltnaté soli, kyseliny 2-etylhexanové spočívá podle vynálezu v tom, že oxonace probíhá za přídavku syntézního plynu připraveného z generátorového plynu předčištěním zahrnujícím hydrolyzu při teplotě 170 až 250 °C, výhodně 180 až 200 °C, při současném sycení vstupujícího generátorového plynu vodou nebo vodní párou nebo/a vypíráním vodným 1 až 5% roztokem manganistanu draselného při provozním tlaku 2,7 MPa a teplotě 20 °C a destilační zbytek z oxonace se vypírá zředěnou 2 až 8% kyselinou dusičnou a ze získaných zředěných roztoků procesních vod obsahujících soli kobaltu se vysráží přídavkem roztoku sody uhličitán kobaltnatý, načež se 70 až 95 % vyloučeného uhličitánu kobaltnatého oddělí sedimentací a zbývající uhličitán kobaltnatý se filtruje, filtr se promývá 4 až 50% kyselinou dusičnou nebo vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého s obsahem volné kyseliny 15 až 300 g HNO_3 /l a vzniklý roztok se jímá.

Tímto způsobem se dosáhne toho, že se ztráty kobaltu při oxonaci sníží pod 70 g Co/t oxo-alkoholů a současně se sníží znečištění sloučeninami železa a niklu.

Do procesu oxonace se tedy nově zařadí na úseku přípravy syntézního plynu pro oxonaci předčištění syntézního plynu, získávaného z generátorového plynu vyráběného parciální oxidací ropných zbytků, s jehož pomocí se sníží obsah karbonylů železa z obvyklých 4 až 10 mg Fe/m_n^3 na hodnotu pod 1 mg Fe/m_n^3 , dále se izolují zbylé podíly kobaltu z destilačního zbytku oxonace (tzv. těžkých podílů oxonace) pomocí zředěné kyseliny dusičné, s výhodou 2 až 8% kyselinou dusičnou při teplotě 65 °C, čímž se doplňuje již zavedená izolace solí kobaltu z produktu oxonace pomocí zředěné kyseliny dusičné a ze získaných zředěných roztoků dusičnanu kobaltnatého se vysráží roztokem sody uhličitán kobaltnatý, načež se 70 až 95 % vyloučeného uhličitánu kobaltnatého oddělí sedimentací a zbývající uhličitán kobaltnatý se filtruje a filtr se následně promývá kyselinou dusičnou, např. 4 až 50% nebo vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého s obsahem volné kyseliny 15 až 300 g HNO_3 /l.

Předčištění syntézního plynu, u kterého se sníží obsah železa ve formě pentakarbonylu železa na hodnotu pod 1 mg Fe/m_n^3 lze zajistit buď praním vodným 1 až 5% roztokem manganistanu draselného při provozním tlaku cca 2,7 MPa a obvyklé teplotě kolem 20°C , anebo v generátorovém plynu zvýšením teploty při hydrolýze COS na CO_2 a H_2S . Aby se současně s hydrolýzou karbonylsulfidu zvýšilo odstranění karbonylů obsažených kovů, je nutné zvýšit teplotu hydrolýzy z obvyklých 150°C při cca 2,7 MPa na 170 až 250°C a současně sytit vodou nebo vodní párou vstupující generátorový plyn. Při provozních zkouškách se ukázalo, že dosáhnout požadované snížení obsahu pentakarbonylu železa na hodnotu pod 1 mg Fe/m_n^3 syntézního plynu lze dosáhnout při teplotě 180 až 200°C .

Oba postupy předčištění syntézního plynu, zajišťující snížení obsahu pentakarbonylu železa na hodnotu pod 1 mg Fe/m_n^3 byly odzkoušeny a pracují spolehlivě. Provozně jednodušší je snižování obsahu karbonylu kovů hydrolýzou karbonylsulfidu.

V úvahu přichází provozovat oba postupy předčištění současně. Pro snížení ztrát kobaltu se všechny procesní vody obsahující soli kobaltu vedou do nádoby, ve které se přidávkem 8 až 12% roztoku sody vysráží uhličitán kobaltnatý při pH 8,5. Po sedimentaci 70 až 95 % vyloučeného uhličitánu kobaltnatého se odfiltruje z matečného louhu zbylý uhličitán kobaltnatý na filtru ze slinutého korundu při cca 50°C nebo na filtrech z polypropylenové tkaniny při různých tlakových spádech.

Příprava syntézního plynu pro oxonaci podle vynálezu je uvedena v následujícím příkladu.

Vstupující generátorový plyn z parciální oxidace ropných zbytků o tlaku 3,15 MPa o složení v % obj.

CO_2	4,2
CO	45,8
H_2	48,8
inerty	1,16
H_2S	0,014
COS	0,03
Fe mg/m_n^3	4,5
Ni mg/m_n^3	2,5

Jednotlivé technologické stupně:

selektivní vypírka H_2S a hydrolýza COS

teplota při hydrolýze COS ($^\circ\text{C}$)	150	180 až 200
obsah Fe (mg/m_n^3)	3,5	0,6

vypírka CO_2 pomocí vodného roztoku trietanolaminu

obsah CO_2 za vypírkou (% obj.)	1	1
--	---	---

dopírka CO_2 pomocí vodného roztoku monoetanolaminu

obsah CO_2 za vypírkou (% obj.)	0,01	0,01
--	------	------

praní syntézního plynu vodným roztokem

neprovádí se,

1 až 5% KMnO_4

nebo jen

obsah Fe (mg/m_n^3) za praním

0,2 až 0,5

v případě potřeby

syntézní plyn do oxonace propylenu

obsah CO_2 (% obj.)	0,01	0,01
obsah Fe (mg/m_n^3)	méně než 1 např. 0,2 až 0,5	méně než 1 např. 0,7

Přehledně lze dosud aplikovaný způsob a způsob podle vynálezu uvést takto:

odstraňování pentakarbonylu železa	dosud používaný postup neprovádělo se	postup podle vynálezu zavedeno, úprava hydrolýzy karbonylsulfidu pod 1
obsah Fe (mg/m_n^3) v syntézním plynu	5	
praní produktu oxonace při cca 90 °C pomocí 8% kyseliny dusičné		
obsah Co (g/l)	5,8	4,0
obsah Fe (mg/l)	1,6	0,3
praní destilačního zbytku 2 až 8% kyselinou dusičnou při cca 65 °C		
obsah Co (mg/l)	15,2	12,0
obsah Fe (mg/l)	12,4	2,5
ztráty kobaltu (g/t) vyrobených oxoalkoholů	70	50
odpadní voda z vypírky destilačních zbytků		
obsah Co (g/l)	1,0	1,0
obsah Fe (g/l)	0,18	0,03

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob izolace solí kobaltu při oxonaci propylenu syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý a vodík, připraveným z generátorového plynu jeho čištěním hydrolýzou za katalytického působení karbonylů kobaltu, připravených z olejorozpustné kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové vyznačený tím, že se vstupující syntézní generátorový plyn podrobuje hydrolýze karbonylsulfidu při teplotě 170 až 250 °C, výhodně 180 až 200 °C, při současném sycení vstupujícího generátorového plynu vodou nebo vodní párou nebo/a se vypírá vodným 1 až 5% roztokem manganistanu draselného při provozním tlaku 2,7 MPa a teplotě 20 °C a destilační zbytek oxonace se vypírá zředěnou, např. 2 až 8% kyselinou dusičnou a ze získaných zředěných roztoků dusičnanu kobaltnatého se vysráží roztokem sody uhličitán kobaltnatý, načež se 70 až 95 % vyloženého uhličitán kobaltnatého oddělí sedimentací a zbývající uhličitán kobaltnatý se filtruje, filtr se promývá 4 až 50% kyselinou dusičnou nebo vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého s obsahem volné kyseliny 15 až 300 g HNO_3 /l.