



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

243575
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 39/02

(22) Prihlášené 12 11 84
(21) {PV 8604-84}

(40) Zverejnené 17 09 85

(45) Vydané 15 11 87

(75)
Autor vynálezu

FERENČÍK JÁN ing., STRÁŽSKE; LELKO JOZEF ing., DLHĚ nad Cirochou;
BEREŽNÝ VIKTOR ing. CSc.; AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE;
KOLESÁR JÁN ing.; HOST MIROSLAV ing., STRÁŽSKE;
MOLNÁR GABRIEL ing., MICHALOVCE; OLEJNÍK VINCENT ing.,
STRÁŽSKE

(54) Spôsob prípravy oxidačného katalyzátora

1

2

Podstatou vynálezu je spôsob prípravy katalyzátora pre oxidáciu uhľovodíkov v kvapalnej fáze pri zvýšenom tlaku a teplote zameraný na regeneráciu účinnej kovovej zložky tohto oxidačného katalyzátora, ktorú tvorí katión kovu, najčastejšie kobaltu, chrómu a niklu z odpadných vôd tejto prípravy. Uvedeného sa dosiahne recyklovaním segregovaných odpadných vôd naspäť do procesu na reakciu prebytočným množstvom používaných alkalických solí vyšších organických kyselín a/alebo s ich zmesou, čím sa obsah kovovej zložky v odpadných vodách z procesu prípravy katalyzátora zníži na stopové množstvo a tým sa efektívnejšie zhodnotia používané suroviny.

Vynález rieši spôsob regenerácie kovovej zložky oxidačného katalyzátora v procese prípravy katalyzátorov na oxidáciu uhľovodíkov v kvapalnej fáze za zvýšeného tlaku a pri zvýšenej teplote.

Najčastejšie používaný katalyzátor pre oxidáciu cyklohexánu pri výrobe cyklohexánonu je roztok nafténátu kobaltnatého v cyklohexáne. Jeho diskontinuálna príprava prebieha nasledovne:

Prípraví sa roztok nafténátu sodného, reakciou 42 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného a nafténových kyselín pri teplote 80 až 85 °C, pričom pH vzniknutého roztoku sa má pohybovať v rozmedzí 8 až 9. V ďalšom sa pri tejto teplote pridá určité množstvo temer nasýteného vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého a obsah sa po intenzívnom miešaní schladí na 50 °C. Pridá sa cyklohexán na rozpustenie nafténátu kobaltnatého a zmes sa dekanduje. Po rozdelení fáz sa organická vrstva, prevažne roztok nafténátu kobaltnatého v cyklohexáne, po premytí vodným kondenzátom použije ako katalyzátor na oxidáciu cyklohexánu.

Vodná vrstva sa vedie spolu s premývacími vodami do kanalizačného systému, ako odpadné vody, v ktorých nenávratne odchádza aj kobalt, ako kovová zložka oxidačného katalyzátora, čo zhoršuje nielen ekonomiku celého procesu, ale aj životné prostredie, pretože kobalt patrí do skupiny ťažkých kovov, v tejto forme s toxickými účinkami na živé organizmy a inhibičnými na čistiaci proces.

Celé nasadzované množstvo kobaltu prechádza cez technologický proces prípravy katalyzátora a samotnú oxidáciu cyklohexánu bez jeho regenerácie, pričom z procesu odchádza predovšetkým v odpadných vodách, vedľajších odpadných produktoch a v samotnom výrobku.

Ukazuje sa však, že vzhľadom na charakter najčastejšie používaných kovových zložiek pre dané účely (kobalt, chróm, nikel) a čoraz napätejšiu situáciu pri ich získavaní, (prevažne dovoz) je nevyhnutné ich čo najefektívnejšie zhodnotenie, pričom ich regenerácia v najvýhodnejších miestach technologického procesu, je jedným z možných smerov.

Niektoré spôsoby regenerácie, prevažne kobaltu, predovšetkým z odpadných prúdov samotného procesu oxidácie uhľovodíkov, resp. v analogických procesoch sú známe aj zo zahraničných prameňov. Napr. poľský pat. č. 103 006 rieši získavanie kobaltu z organickej fázy vznikajúcej pri oxosyntéze extrakciou pomocou alifatických kyselín C₁ až C₄.

Nevýhodou takto prevádzaného spôsobu regenerácie je materiálová a manipulačná náročnosť, vyplývajúca z charakteru použitej metódy na regeneráciu, resp. získavanie kobaltu.

Podľa poľ. pat. č. 67 767 sa prevádza re-

generácia kobaltu z destilačných zvyškov procesu oxidácie uhľovodíkov, podstatou ktorej je spálenie organických zvyškov a vzniknuté kyslíčníky kobaltu a železa sa spracujú minerálnymi kyselinami (H₂SO₄, HNO₃, HCl) na príslušné soli. Kobaltnatá soľ sa získa po odstránení železa kyslíčnikom vápenatým a ďalších nevyhnutných úpravách. Získaná kobaltnatá soľ sa môže znova použiť v procese prípravy oxidačného katalyzátora.

Nevýhodou postupu je množstvo materiálu a technicky náročných operácií, čo negatívne ovplyvňuje ekonomiku regenerácie.

Uvádzané riešenia sú zamerané na regeneráciu kovov, prevažne kobaltu, z produktov, resp. vedľajších odpadných produktov oxidačných procesov, kde je kumulácia kovu najvyššia. Tieto postupy aj pre uvedené nevýhody nenašli rozsiahle praktické uplatnenie.

Optimalizácia spotreby príslušnej soli kovu používanej na prípravu katalyzátorov pre oxidáciu uhľovodíkov, vyžaduje využiť všetky možnosti efektívneho zhodnotenia kovu už v samotnom procese prípravy oxidačného katalyzátora. Ukazuje sa, že v tomto štádiu technologického procesu možno použiť nenáročné, vysokoúčinné a efektívne spôsoby regenerácie použitých kovových zložiek.

Jedným z nich je spôsob prípravy oxidačného katalyzátora na oxidáciu cyklohexánu podľa predmetnej prihlášky vynálezu. Spôsob prípravy katalyzátora na báze kovových solí karboxylových kyselín C₃ až C₂₀, na oxidáciu cyklohexánu v kvapalnej fáze za zvýšeného tlaku a teploty, pôsobením minerálnych solí kovov na alkalické soli karboxylových kyselín C₃ až C₂₀ pri teplote 30 až 90 °C za atmosférického tlaku, pričom katalyticky účinná zložka rozpustená v cyklohexáne sa získa separáciou od vodnej fázy, je charakterizovaný tým, že segregované odpadné vody z procesu prípravy oxidačného katalyzátora obsahujúce kation kovu s výhodou kobaltu, chrómu, niklu a/alebo ich zmes sa recyklujú na reakciu s alkalickými soľami karboxylových kyselín C₃ až C₂₀, s výhodou so sodnými soľami nafténových kyselín.

Po zreagovaní kovového kationu prítomného v recyklovaných odpadných vodách a rozdelení fáz sa organická vrstva spracuje známym postupom na oxidačný katalyzátor. Vodná vrstva už len so stopovým množstvom kovu sa kanalizuje.

Aby boli zachované kvantitatívne a kvalitatívne parametre pripravovaného oxidačného katalyzátora, je nevyhnutné znížiť dávované množstvo čerstvej minerálnej soli kovu o množstvo, ktoré zodpovedá forme a množstvu zregenerovaného z recyklovaných odpadných vôd. Ďalšie podrobnosti a výhody sú zrejmé z nasledovných príkladov,

Príklad 1

Do diskontinuálneho procesu prípravy jednej násady oxidačného katalyzátora (roztok naftenátu kobaltnatého v cyklohexáne), ktorý prebieha pri teplote 30 až 90 °C za atmosférického tlaku, vstupujú nasledovné suroviny a pomocné látky:

80,2 kg 42 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného
 1 432,2 kg cyklohexánu
 235,1 kg nafténových kyselín
 122,5 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 122,5 kg vodného kondenzátu na rozpúšťanie $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 284,4 kg vodného kondenzátu na premývanie pripraveného oxidačného katalyzátora.

Príprava oxidačného katalyzátora pozostáva z nasledovných operácií:

- a) príprava naftenátu sodného reakciou nafténových kyselín a 42 %-ného vodného roztoku NaOH (pH roztoku 8 až 9),
- b) reakcia takto pripraveného roztoku a te-mer nasýteným roztokom $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ za vzniku naftenátu kobaltnatého pri 80 až 85 °C,
- c) rozpúšťanie pripraveného naftenátu kobaltnatého v cyklohexáne pri 50 °C,
- d) po dekantácii sa vodná vrstva v množstve 221 kg kanalizovala ako odpadné vody I,
- e) získaná organická fáza sa premýva vodným kondenzátom, pričom sa po oddelení fáz získa 1 689,6 kg oxidačného katalyzátora a 366,5 kg odpadných vôd II, ktoré sa analogicky ako odpadné vody I kanalizovali.

Pri tomto postupe sa v odpadných vodách I kanalizuje aj cca 10 % hmot. kobaltu prepočítané na $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a v odpadných vodách II cca 1,5 hmot., čo predstavuje stratu cca 27 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pri príprave jednej násady oxidačného katalyzátora.

Spôsob prípravy katalyzátora na báze kovových solí karboxylových kyselín C_3 až C_{20} , na oxidáciu cyklohexánu v kvapalnej fáze za zvýšeného tlaku a teploty, pôsobením minerálnych solí kovov na alkalické soli karboxylových kyselín C_3 až C_{20} pri teplote 30 až 90 °C za atmosférického tlaku, pričom katalyticky účinná zložka rozpustená v cyklohexáne sa získa separáciou od vodnej fá-

Príklad 2

(podľa vynálezu)

Na prípravu 1 689,6 kg oxidačného katalyzátora (roztok naftenátu kobaltnatého v cyklohexáne) sa pri teplote 30 až 90 °C a atmosférického tlaku použije:

88,2 kg 42 %-ného vodného roztoku NaOH
 1 432,2 kg cyklohexánu
 235,1 kg nafténových kyselín
 96,0 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 96,0 kg vodného kondenzátu na rozpúšťanie $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 284,4 kg premývacieho kondenzátu
 587,3 kg recyklovaných odpadných vôd I a II (podľa príkladu 1 kanalizovaných) s obsahom kobaltu cca 4,6 % hmot. prepočítané na $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, z predchádzajúcej násady.

Postup prípravy oxidačného katalyzátora je analogický ako podľa príkladu 1 s tým, že recyklované odpadné vody I a II sa dávajú do procesu prípravy katalyzátora po zmiešaní nafténových kyselín a hydroxidu sodného (pH roztoku 8 až 9), aby sa prítomný kobalt zregeneroval, a to reakciou s prebytkom naftenátu sodného za vzniku naftenátu kobaltnatého.

Po rozdelení fáz sa vodná vrstva už len so stopovým množstvom kobaltu kanalizuje. Získaná organická fáza sa v ďalšom spracuje analogickým postupom, ako je uvedené v príklade 1, pričom ako vyplýva aj z charakteristiky vstupných surovín a materiálov, množstvo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ je znížené, a to o množstvo, ktoré sa z recyklovaných vôd odpadných I a II regeneráciou získa, aby obsah kobaltu vo vyrobenom katalyzátore zostal nezmenený.

Výhodou uvedeného postupu je zníženie mernej spotreby $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ v procese prípravy oxidačného katalyzátora o 21,2 % a zníženie znečisťovania odpadných vôd kobaltom a tým aj životného prostredia.

PREDMET VYNÁLEZU

zy, vyznačujúci sa tým, že segregované odpadné vody z procesu prípravy oxidačného katalyzátora obsahujúce kation kovu, s výhodou kobaltu, chrómu, niklu a/alebo ich zmes sa recyklujú na reakciu s alkalickými soľami karboxylových kyselín C_3 až C_{20} , s výhodou so sodnými soľami nafténových kyselín.