



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

248995
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 31/04
C 07 C 49/11
C 07 C 45/27

(22) Prihlášené 24 01 85
(21) (PV 488-85)

(40) Zverejnené 13 06 86

(45) Vydané 15 03 88

(75)
Autor vynálezu

BEREŽNÝ VIKTOR ing. CSc., MICHALOVCE, FERENČÍK JÁN ing.,
STRÁŽSKE, LELKO JOZEF ing., DLHÉ nad Čirochou,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE,
KOLESÁR JÁN ing., STRÁŽSKE

(54) **Spôsob regenerácie katalyzátora oxidácie cyklohexánu vzduchom
v procese výroby cyklohexanónu**

1

2

Vynález rieši regeneráciu katalyzátora oxidácie cyklohexánu vzduchom v procese výroby cyklohexanónu zachytávaním kobaltu z vodnej fázy extrakcie vodorozpustných látok z reakčnej zmesi oxidácie na katexe. Soli kobaltu po regenerácii katexu pôsobením kyselinami, s výhodou zriedenou kyselinou dusičnou, sa kontaktujú s organickými kyselinami, s výhodou nafténovými kyselinami. Takto regenerovaný oxidačný katalyzátor sa použije v procese oxidácie cyklohexánu, čo zabezpečuje vyšší stupeň zhodnotenia drahého kovu a ochranu životného prostredia pred kontamináciou ťažkým kovom.

Vynález rieši spôsob regenerácie katalyzátora oxidácie cyklohexánu vzduchom v procese výroby cyklohexanólu.

Pre oxidáciu cyklohexánu vo výrobe cyklohexanólu sa ako katalyzátor najčastejšie používajú kobaltnaté soli vyšších organických kyselín, napr. nafténat kobaltnatý (poľský pat. č. 95 098).

V prvej fáze diskontinuálnej výroby katalyzátora sa pripravuje nafténat sodný a v druhej sa pomocou roztoku dusičnanu kobaltnatého pripravuje nafténat kobaltnatý. Ten sa rozpúšťa v cyklohexáne a po dekantácii vodou sa použije pre oxidáciu. Vodná fáza z prípravy katalyzátora sa vypúšťa do chemickej kanalizácie a spolu s inými odpadovými vodami je čistená na čistiarni odpadových vôd.

Spracovanie kobaltu, ktorý odchádza v odpadových vodách z prípravy katalyzátora, rieši spôsob podľa AO číslo 243 575.

Je charakteristický tým, že segregované odpadové vody z procesu prípravy oxidačného katalyzátora obsahujúce katióny kovu, napr. kobaltnatý, nikelnatý alebo chromitý sa recyklujú do procesu na reakciu s prebytkom alkalických solí používaných vyšších organických kyselín, najčastejšie nafténových kyselín. Po oddelení vodnej vrstvy, ktorá obsahuje už len stopové množstvá uvedených ťažkých kovov, sa organická fáza spracuje vyššie opísaným postupom. Tento spôsob regenerácie kovov je zameraný na samotný proces prípravy katalyzátora. Nerieši však problém regenerácie katalyzátora, ktorý sa po oxidácii cyklohexánu dostáva do vedľajších odpadových produktov.

Podľa poľského patentu č. 67 767 sa prevádza regenerácia kobaltu z destilačných zvyškov procesu oxidácie uhľovodíkov ich spálením, pričom sa vzniknuté oxidy kobaltu a železa spracujú pôsobením minerálnymi kyselinami na príslušné soli. Kobaltnatá soľ sa získa po odstránení železa kysličníkom vápenatým a ďalších nutných úpravách. Takto získaná soľ sa opäť použije na prípravu katalyzátora. Nevýhodou tohto postupu sú materiálové a technicky náročné operácie, čo negatívnym spôsobom ovplyvňuje ekonomiku procesu.

Pri spôsobe podľa vynálezu je vodná fáza z extrakcie reakčnej zmesi oxidácie cyklohexánu prepúšťaná cez katex, ktorý sa následne regeneruje pôsobením kyselinami alebo ich soľami. Regenerát sa po úprave pH zásadami použije na prípravu oxidačného katalyzátora tým, že sa zmieša s organickými kyselinami, s výhodou s nafténovými kyselinami a ďalej sa spracuje známym postupom. Výhodné je regenerovať soľami kyselín, najmä soľami alkalických kovov, kde je možné utvoriť uzavretý cyklus regenerácia-príprava katalyzátora, ako je to uvedené v príklade 5.

Výhodou uvedeného postupu je vyšší stupeň zhodnocovania drahého kovu, jeho recykláciou do oxidačného procesu a ochra-

na životného prostredia pred kontamináciou ťažkým kovom. Ďalšie podrobnosti a výhody sú dokumentované na príkladoch.

Príklad 1

Vodná fáza z extrakcie reakčnej zmesi oxidácie cyklohexánu obsahujúca ióny Co^{2+} sa prepúšťala cez kolónu priemeru 25 mm naplnenú katexom (100 ml Wofatit KS 10). Po vyčerpaní kapacity katexu (4,5 g Co na 100 ml katexu) sa tento regeneroval 10 %-ným roztokom kyseliny chlorovodíkovej v množstve 110 ml. V regeneráte bolo stanovené zhruba 80 % množstva zachyteného kobaltu na iónomeniči.

Príklad 2

Vodná fáza z extrakcie reakčnej zmesi oxidácie cyklohexánu obsahujúca ióny Co^{2+} sa prepúšťala cez kolónu priemeru 25 mm naplnenú katexom (100 ml IMAC-C-14). Po vyčerpaní kapacity katexu (6,5 g Co na 100 mililitrov katexu) a prání vodou sa tento regeneroval 10 %-ným roztokom kyseliny dusičnej v množstve 200 ml. V regeneráte bolo zhruba 70 % zachyteného množstva kobaltu na katexe.

Príklad 3

Regenerát získaný spôsobom podľa príkladu 1, s obsahom chloridu kobaltnatého zhruba 8 % hmotnostných, bol zalkalizovaný hydroxidom sodným na pH 11. Vypadnutý z roztoku hydroxid kobaltnatý sa po oddelení zmiešal s ekvivalentným množstvom nafténových kyselín za vzniku nafténatu kobaltnatého, ktorý sa použil ako katalyzátor oxidácie cyklohexánu podľa známeho postupu.

Príklad 4

Regenerát získaný spôsobom podľa príkladu 2, s obsahom $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ zhruba 15 % hmotnostných, bol zneutralizovaný hydroxidom sodným a použitý na prípravu oxidačného katalyzátora reakciou s nafténovými kyselinami podľa známeho postupu.

Príklad 5

Katex nasýtený kobaltom zachyteným z vôd extrakcie oxidačnej zmesi sa regeneroval 200 ml 2 M NaNO_3 a v jeho roztoku sa získalo 2,4 g kobaltu. Tento roztok sa miešal so zmesou nafténových kyselín alkalizovaných 30 %-ným roztokom NaOH na pH 8,6, pri teplote 80 °C. Po vylúčení nafténatu kobaltnatého a jeho oddelení od vodnej vrstvy, sa vodná vrstva obsahujúca NaNO_3 a stopy nezreagovaného $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, po doplnení NaNO_3 na 2 M roztok znova použila na regeneráciu nasýteného katexu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob regenerácie katalyzátora oxidácie cyklohexánu vzduchom v procese výroby cyklohexanónu, vyznačujúci sa tým, že vodná fáza z kontaktovania vody a reakčnej zmesi z oxidácie cyklohexánu, obsahujúca kobalt, sa prepúšťa cez katex, katex sa následne regeneruje kyselinami alebo ich soľami, regenerát sa po úprave pH na hodnotu 4 až 7, kontaktuje s organickými kyselinami, s výhodou nafténovými kyselinami, alkalizovanými na pH 8 až 9, pri tep-

lote 50 až 90 °C, pričom organická vrstva z kontaktovania sa spracuje na katalyzátor oxidácie cyklohexánu známym spôsobom.

2. Spôsob regenerácie katalyzátora oxidácie cyklohexánu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že regeneračným činidlom je 2- až 5-molárny roztok dusičnanu sodného, s výhodou roztok dusičnanu sodného získaný zo separácie zmesi kontaktovania regenerátu s organickými kyselinami.