



Według wynalazku pozostałość po oddestylowaniu produktu reakcji epoksydowania lub hydroksylo-  
wania, która zawiera wysokowrzące związki orga-  
niczne i katalizator, podaje się do złoża fluidalnego  
z obojętnego materiału i przez złożo przepuszcza  
się tlen lub gazy zawierające tlen. Związki me-  
tali katalizatora osadzają się na obojętnym mate-  
riale złoża fluidalnego lub w separatorach ciała  
stałego podłączonych za reaktorem.

Jako materiał złoża fluidalnego można stosować  
dowolny twardy, chemicznie obojętny materiał,  
jak np. piasek kwarcowy, węgiel krzemu, wypala-  
ny tlenek glinu (np. korund) i wypalana glina  
(np. szamota). Wielkość ziarna wynosi 0,1—5 mm,  
korzystnie 0,5—1,5 mm.

Jako reaktor fluidalny można stosować reaktor  
o dowolnej budowie. Może on być tak skonstru-  
owany, aby ciągła lub periodyczna wymiana znaj-  
dującego się w reaktorze i materiału złoża flu-  
idalnego z osadzonym katalizatorem na świeży  
materiał złoża fluidalnego odbywała się według dwu  
zasadniczo różnych metod.

Według pierwszej metody z dolnej części re-  
aktora odprowadza się w sposób ciągły lub perio-  
dyczny określoną ilość materiału złoża fluidalnego  
z osadzonym katalizatorem, a do reaktora flu-  
idalnego podaje się w sposób ciągły lub periodyczny  
taką samą ilość świeżego materiału złoża fluidal-  
nego. Według drugiej metody reaktor fluidalny jest  
zaopatrzone w przelew, przy czym po dodaniu  
świeżego materiału fluidalnego w sposób ciągły lub  
periodyczny, taka sama ilość materiału złoża flu-  
idalnego, przeważnie z osadzonym katalizatorem  
spływa w sposób ciągły lub periodyczny przez prze-  
lew, np. do podłączonego cyklonu.

Obok tlenu stosuje się gazy zawierające tlen,  
przede wszystkim powietrze. Ilość użytego gazu  
należy tak regulować, aby zapewnić burzliwy ruch  
ziaren o każdej wielkości materiału złoża fluidal-  
nego. Spalanie składników organicznych pozosta-  
łości podestylacyjnej powinno być całkowite ze  
względem na ochronę środowiska. Gaz można pod-  
grzewać przy użyciu gorących gazów wylotowych.  
Temperatury w reaktorze wynoszą 500—1000°C,  
lub między 500°C a temperaturami topnienia pow-  
stających podczas spalania nieorganicznych związ-  
ków zawierających metal (tlenków lub soli), jeśli  
temperatury te wynoszą poniżej 1000°C.

Temperatury reaktora kontroluje się i utrzy-  
muje na stałym poziomie za pomocą chłodzenia przy  
użyciu zwykłych urządzeń chłodzących i środków  
chłodzących. Nadmiar ciepła spalania odprowadzany  
przy tym przez środek chłodzący można wykorzy-  
stać do wytwarzania energii, np. do wytwarzania  
pary lub do napędu turbiny.

Urządzeniami chłodzącymi mogą być np. ściana  
reaktora i rury lub płyty chłodzące umieszczone  
w warstwie fluidalnej. Jako środki chłodzące moż-  
na stosować np. znane stopy azotyn-azotan.

Gaz wylotowy kieruje się do oczyszczania z por-  
wanych cząstek złoża, korzystnie do cyklonu, w  
którym ochładza się przeważająca część porwa-  
nych cząstek ciała stałego. Gaz wylotowy można  
ewentualnie poddać dalszemu oczyszczaniu, przy  
czym oddziela się najdrobniejszy pył nie oddzielony

w cyklonie o wielkości cząstek poniżej 10—30 mi-  
kronów, np. przez filtrowanie lub płukanie wodą.

Związki metali katalizatorów znajdują się pra-  
wie całkowicie na materiale złoża fluidalnego i w  
cyklonie. Sposób przemiany odzyskanych związków  
metali na świeży katalizator zależy od rodzaju  
stosowanego ponownie katalizatora. Kilka możli-  
wości podano w przykładach. Wynalazek objaśnia  
załączony rysunek 1: pozostałość podestylacyjną za-  
wierającą katalizator, o ile nie nadaje się ona do  
pompowania, przeprowadza się w postać nadającą  
się do pompowania albo przez ogrzewanie lub przez  
rozcieńczenie wodą.

Reaktor ogrzewa się do temperatury, co naj-  
mniej 500°C, albo bezpośrednio przy użyciu gorą-  
cych gazów spalinowych, lub też za pomocą powietrza  
ogrzanego na skutek wymiany ciepła w podgrze-  
waczu rozruchowym. Po zapoczątkowaniu reakcji  
spalania w reaktorze fluidalnym nadmiar ciepła  
odprowadza się przez układ chłodzący.

Pozostałość podestylacyjną pompuje się przewo-  
dem 1 do dolnej części reaktora 6. Jednocześnie  
przedmucha się powietrze przewodem 2, aby  
uniknąć ewentualnego zatkania. Główną ilość po-  
wietrza potrzebnego do spalania i do fluidyzacji  
doprowadza się przewodem 3 i ewentualnie pod-  
grzewa w wymienniku ciepła 12. Do podgrza-  
nia reaktora fluidalnego korzystne jest stosowanie  
łaźni solnej 5, która zawiera znane stopy, np. azo-  
tyn-azotan. Łaźnia solna po uruchomieniu reaktora  
służy jako przenośnik ciepła. Nadmiar ciepła  
spalania można przy tym wykorzystać np. poprzez  
umieszczony w kąpieli solnej wymiennik ciepła 19  
do wytwarzania energii, jak np. do wytwarzania  
pary. Dodawanie materiału złoża fluidalnego od-  
bywa się przewodem 7, odbiór łącznie ze związkami  
metali katalizatorów — przewodem 4. Materiał  
złoża fluidalnego, który zawiera związki metali ka-  
talizatora przechodzi do zbiornika 14, gdzie ulega  
wymyciu, np. wodą, ługami, kwasami lub rozpusz-  
czalnikami organicznymi, jak alkohole alifatyczne.

Następnie materiał złoża fluidalnego oddziela się  
od roztworu, suszy i ponownie doprowadza do re-  
aktora fluidalnego przewodem 17. Powietrze wylotowe,  
które powinno zawierać mało tlenu węgla  
ze względu na ochronę środowiska, przechodzi prze-  
wodem 8 do cyklonu 9, w którym osadzają się  
porwane ciała stałe. Te ciała stałe doprowadza się  
przewodem 10 także do zbiornika płuczącego 14.  
Gorące powietrze wylotowe poddaje się oczysz-  
czaniu w celu oddzielenia drobnego pyłu, np. przez  
filtr lub płuczkę 13 i stosuje do podgrzewania  
świeżego powietrza 12.

Zaletą techniczną sposobu według wynalazku po-  
lega na tym, że cała część zawierająca węgiel po-  
zostałości podestylacyjnej ulega spalaniu w jed-  
nym etapie w obecności katalizatorów zawierają-  
cych metal. Katalizator nie zostaje zanieczyszczony  
ani przez organiczne produkty uboczne, ani przez  
inne jony.

Przykład I. Podczas reakcji epoksydowania  
lub hydroksyloowania alkoholu allilowego przy uży-  
ciu wodnego roztworu nadtlenu wodoru do gli-  
cydu lub gliceryny w obecności wodorowolframia-  
nu sodowego powstaje pozostałość podestylacyjna,

która zawiera 20% wagowych katalizatora, podczas gdy resztę stanowi gliceryna lub poligliceryny. Tę pozostałość podestylacyjną miesza się z wodą w stosunku 4—8 części pozostałości podestylacyjnej na 1 część wody i ogrzewa do temperatury 70—80°C. Mieszaninę pompuje się od dołu do reaktora fluidalnego z szybkością około 2 kg/godzinę, przy czym jednocześnie wdmuchuje się powietrze w ilości około 8 Nm<sup>3</sup>/godz. Przez dno dopływowe doprowadza się ponadto powietrze podgrzane wstępnie do temperatury około 350°C w ilości 16 Nm<sup>3</sup>/godz.

Reaktor fluidalny o wysokości 2400 mm, średnicy 150 mm ze stali Cr-Ni jest otoczony kąpielą solną ze stopu azotyn-azotan, która początkowo służy do ogrzewania a po uruchomieniu reaktora do odbioru ciepła. Nadmiar ciepła spalania wykorzystuje się przy tym za pomocą wymiennika ciepła umieszczonego w kąpeli solnej do wytwarzania pary. Jako materiał złoża fluidalnego stosuje się piasek kwarcowy o wielkości ziarna 0,5—1,5 mm.

Reaktor podgrzewa się przy użyciu kąpeli solnej do temperatury 540°C. Po rozpoczęciu spalania temperatura w reaktorze wynosi 580—650°C. Spalanie jest całkowite, dzięki czemu w gazie wylotowym zawarte są jedynie nieznaczne ilości tlenu węgla, około 0,1% objętościowych.

Co 1 godzinę wymienia się około 2—3 litry piasku. Odebrany piasek, który zawiera wolfram, wylugowuje się odpowiednią ilością wody, otrzymując roztwór wolframianu o stężeniu około 4—8%. Wymyty piasek oddziela się, suszy i doprowadza powtórnie do reaktora.

Wodny roztwór wolframianu można stosować bezpośrednio do reakcji epoksydowania lub hydroksylowania alkoholu allilowego nadtlakiem wodoru. Częstki piasku i wolframianu porwane przez gaz wylotowy oddziela się w cyklonie i także wymywa. Gorące powietrze wylotowe stosuje się do podgrzewania w wymienniku ciepła świeżego powietrza potrzebnego do spalania. Następnie ochłodzone gazy wylotowe przepuszcza się przez płuczkę w celu dalszego oczyszczenia. Uzyskana woda z płukania, która zawiera nieznaczne ilości wolframianu, służy do rozcieńczania pozostałości podestylacyjnej.

Przykład II. Podczas reakcji epoksydowania cykloheksenu wodoronadtlenkiem kumenu w obecności acetyloacetonianu wanadylu do 1,2-epoksy-cykloheksanu powstaje pozostałość destylacyjna, która zawiera związek wanadu. Tę pozostałość destylacyjną spala się sposobem podanym w przykładzie I. Wytworzony przy tym pięciotlenek wanadu wydziela się na materiale złoża fluidalnego lub w cyklonie. Pięciotlenek wanadu wymywa się

z materiału złoża fluidalnego przy użyciu ługów. Z wodnych roztworów wanadynianu można odzyskać znanymi sposobami wanad lub jego związki. Przez ogrzewanie materiału złoża fluidalnego zawierającego pięciotlenek wanadu z alkoholem, np. propanolem, można zamienić pięciotlenek wanadu w odpowiedni ester kwasu wanadu.

Przykład III. Podczas reakcji epoksydowania propylenu przy użyciu nadtlenu III rz.-butylu w obecności naftalanu niobu do tlenu propylenu powstaje pozostałość podestylacyjna, która zawiera związek niobu. Tę pozostałość podestylacyjną spala się sposobem analogicznym do podanego w przykładzie I. Powstający przy tym pięciotlenek niobu osadza się na materiale złoża fluidalnego lub w cyklonie. Pięciotlenek niobu wymywa się ługami z materiału złoża fluidalnego, a roztwory z płukania przerabia się znanymi sposobami.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania katalizatorów z pozostałości podestylacyjnych reakcji epoksydowania i hydroksylowania, **znamienny tym**, że pozostałość podestylacyjną, zawierającą wysokowrzące związki organiczne i katalizator, podaje się do złoża fluidalnego z obojętnego materiału o wielkości ziarna 0,1—5 mm przez złożo przepuszcza się tlen lub gazy zawierające tlen.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał złoża fluidalnego stosuje się piasek kwarcowy, węgiel krzemu, wypalany tlenek glinu i wypalaną glinę.

3. Sposób według zastrz. 1, albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się materiał złoża fluidalnego o wielkości ziarna 0,5—1,5 mm.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz zawierający tlen stosuje się powietrze.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 4, **znamienny tym**, że przez złożo przepuszcza się tlen lub gazy zawierające tlen w temperaturze 500—1000°C lub między 500°C a temperaturą topnienia powstających podczas spalania nieorganicznych związków zawierających metal, jeśli temperatura ta nie osiąga 1000°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się łaźnię solną zawierającą stop azotyn-azotan.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazy wylotowe oczyszcza się w cyklonie.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazy wylotowe z cyklonu zawierające drobny pył z osadzonym katalizatorem, nie osadzony w cyklonie płucze się wodą lub filtruje.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadmiar ciepła spalania powstającego podczas reakcji wykorzystuje się do wytwarzania energii.

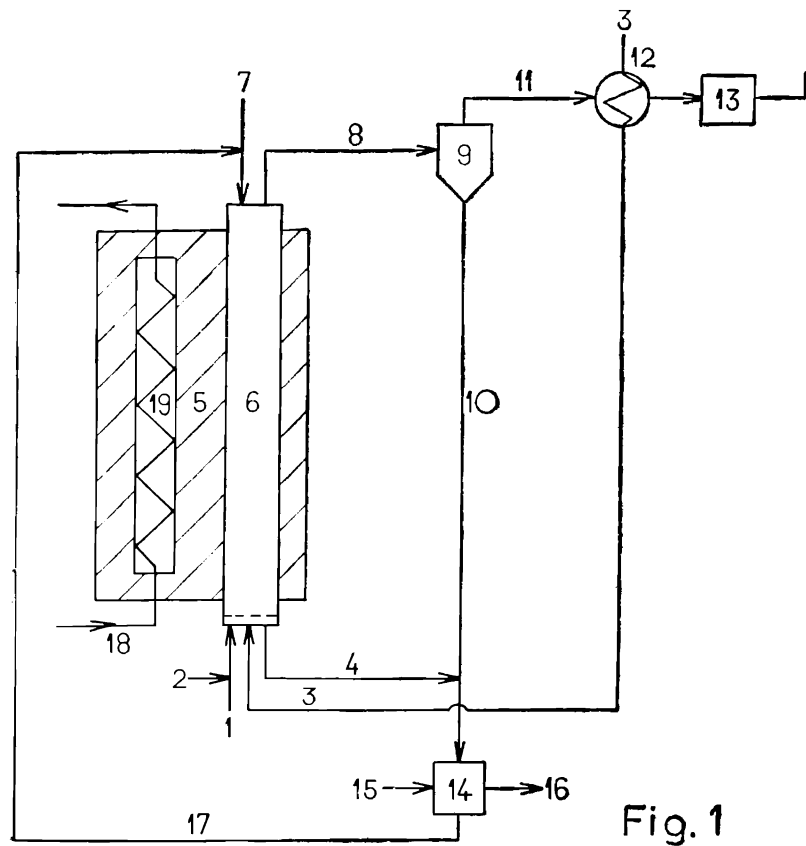


Fig. 1