



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 046 110** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 02 F 11/18, C 01 G 45/02,**
51/04

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 4900049/26, 08.01.1991

(46) Дата публикации: 20.10.1995

(56) Ссылки: Заявка Японии N 52-131512, кл. C 07C 51/52, 1977.

(71) Заявитель:

Государственный научно-исследовательский и
проектный институт химических технологий

(72) Изобретатель: Гликин М.А.,

Викс И.Н., Савицкая Л.М., Коваливнич
А.М., Мемедляев З.Н., Кузина З.М., Назимок
В.Ф., Самойленко В.А., Принь Е.М., Кутакова
Д.А.

(73) Патентообладатель:

Государственный научно-исследовательский и
проектный институт химических технологий

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Использование: для переработки отходов
жидкофазного окисления алкилароматических
углеводородов. Исходные вещества:
перерабатываемый отход жидкофазного
окисления алкилароматических
углеводородов, содержащий
металлоорганические соединения, инертный
материал, кислород и катализатор. В качестве
катализатора используют оксиды металлов
переходной группы. Перерабатываемый

отход подвергают жидкофазному
каталитическому окислению в присутствии
кислорода, катализатора и инертного
материала при температуре не ниже 400°C в
реакторе с нестационарным слоем инертного
материала. В качестве катализатора
используют оксиды кобальта и марганца,
получаемые в данном процессе. Суммарное
содержание оксидов кобальта и марганца во
входе в реактор поддерживают равным не
менее 1 мас. 2 з.п.ф-лы, 2 ил. 1 табл.

RU 2 046 110 C1

RU 2 046 110 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 046 110** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 02 F 11/18, C 01 G 45/02,**
51/04

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4900049/26, 08.01.1991

(46) Date of publication: 20.10.1995

(71) Applicant:

Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij i
proektnyj institut khimicheskikh tekhnologij

(72) Inventor: Glikin M.A.,

Viks I.N., Savitskaja L.M., Kovalivnich
A.M., Memedljev Z.N., Kuzina Z.M., Nazimok
V.F., Samojlenko V.A., Prin' E.M., Kutakova D.A.

(73) Proprietor:

Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij i
proektnyj institut khimicheskikh tekhnologij

(54) **METHOD OF PROCESSING LIQUID-PHASE ALKYLAROMATIC HYDROCARBON OXIDATION WASTE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE: waste of liquid-phase oxidation of alkylaromatic hydrocarbon contains organometallic compounds, inert material, oxygen and catalyst. Catalyst: metal oxides of transient group. The waste is subjected for liquid-phase catalytic oxidation in the presence of oxygen, catalyst and inert

material at the temperature 400 C (not below) in reactor with nonsteady-state layer of inert material. Catalyst: cobalt and manganese oxides obtained in this process. The total content of cobalt and manganese oxides at inlet to reactor is maintained at the level 1 wt.-% not less. EFFECT: improved method of processing. 3 cl, 2 dwg, 1 tbl

RU 2 046 110 C1

RU 2 046 110 C1

Изобретение относится к области химической технологии, в частности к способам переработки отходов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов с целью выделения используемого катализатора в виде оксидов металлов.

Известен способ переработки отходов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов сжиганием кубовых остатков производства диметилтерефталата (ДМТ). В результате получают смесь оксидов кобальта и марганца, а органическая часть отходов сгорает до CO_2 и CO .

Недостаток описанного способа заключается в том, что зола после сжигания, помимо оксидов кобальта и марганца, содержит значительное количество оксидов других металлов (вследствие коррозии аппаратуры), а также углерод и минеральные примеси. Поэтому без дополнительной очистки, например на ионообменных смолах, дальнейшее использование полученных оксидов металлов для приготовления ацетатных катализаторов невозможно. Отходящий в атмосферу газ содержит монооксид углерода, другие продукты недожога в количествах, превышающих санитарные нормы.

Цель изобретения обеспечение возможности переработки отходов, содержащих в качестве металлоорганических соединений соединения кобальта и марганца, повышение чистоты продукта и степени окисления перерабатываемых отходов.

Поставленная цель достигается способом переработки отходов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов, заключающимся в том, что указанные отходы, содержащие металлоорганические соединения, подвергают переработке путем окисления в присутствии кислорода воздуха при повышенной температуре с выделением смеси оксидов кобальта и марганца. Отличием заявляемого способа от известного является то, что процесс осуществляют в псевдооживленном слое твердого инертного материала в присутствии катализатора, в качестве которого используют оксиды кобальта и марганца, получаемые в процессе окисления перерабатываемых отходов при температуре 400-600°C и суммарном содержании оксидов кобальта и марганца на входе в реактор окисления не менее 1 мас. В случае низкого содержания кобальта и марганца в перерабатываемых отходах необходимое суммарное содержание их оксидов поддерживают за счет рецикла недостающего количества получаемых оксидов кобальта и марганца.

Особенностью заявляемого способа является осуществление процесса переработки отходов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов, содержащих металлоорганические соединения кобальта и марганца, в каталитически неактивной для реакций глубокого газофазного окисления форме, путем глубокого окисления. В процессе химических превращений в реакторе, куда вводится отход и воздух, происходит глубокое окисление органических соединений. Низкие температуры процесса окисления, 100%-ная степень превращения,

нагрузка на реакционный объем определяются химическими превращениями кобальта и марганца, образованием и участием в реакциях оксидов этих соединений и технологией осуществления процесса. Именно в этих условиях соединения кобальта и марганца принимают оксидную форму, способствующую реакциям глубокого окисления органических соединений. Экспериментально установлена предельная нагрузка на катализатор, превышение которой приводит к снижению степени окисления (см. опыты 8,13,14 в таблице). Этот факт иллюстрирует и график, представленный на фиг. 1 (кривая 1 опыты проведены при суммарном содержании оксидов кобальта и марганца 1 мас. и температуре 400°C, кривая 2 суммарное содержание оксидов кобальта и марганца 1 мас. температура 600°C; кривая 3 суммарное содержание оксидов кобальта и марганца 3 мас. температура 600°C).

Вместе с тем установлено, что необходимая эффективность процесса достигается при суммарном содержании оксидов кобальта и марганца на входе в реактор окисления не менее 1 мас. Снижение суммарного содержания упомянутых оксидов на входе в реактор не обеспечивает полноты окисления органической составляющей перерабатываемых отходов (опыты 15-17). Более высокое содержание обеспечивает глубокое окисление и конкретная величина суммарного содержания оксидов кобальта и марганца в этом случае определяется энергетикой процесса.

Проведение процесса при температуре, не превышающей 400°C, не обеспечивает полноту окисления, а за пределами 600 °C нецелесообразно, т.к. дальнейшее повышение температуры не способствует существенному росту скорости реакции глубокого окисления органической составляющей перерабатываемых отходов.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами. В качестве перерабатываемых отходов использованы реальные отходы (смолы) действующих производств: Могилевского ПО "Химволокно" (производство терефталевой кислоты и диметилтерефталата) и опытного производства ангидрида тримеллитовой кислоты ВНИПИМ (г.Тула), состав которых приведен ниже.

1. Кубовый остаток после ректификации плава ангидрида тримеллитовой кислоты (АТМК), мас. Ni^{+2} 0,01 Cr^{+2} 0,05 Fe^{+3} 0,06 Co^{+2} 1,61 Mn^{+2} 0,38 H_2O 6,49

Метилдикарбоновые кислоты 21,68
Тримезиновая кислота 0,98

Ангидрид тримеллитовой кислоты 50,82
Смолистые примеси 17,92

2. Кубовый остаток из роторного испарителя со стадии регенерации уксусной кислоты производства терефталевой кислоты (ТФК), мас. Co^{+2} 5,2 Mn^{+2} 2,7 Ni^{+2} 0,08 Fe^{+3} 0,05 Уксусная кислота 14,77 Бромистый водород 5,5 Бензойная кислота 13,9

Сумма изофталевых и терефталевых кислот 23,04 п-Карбоксибензальдегид 0,19 п-Толуиловая кислота 1,68 Вода 7,12
Смолистые примеси 25,77

3. Кубовый остаток со стадии дистилляции сырого эфира после метанолиза производства диметилтерефталата (ДМТ)

Могилевского ПО "Химволкно", мас. Со⁺² 0,28 Mn⁺² 0,02 Метилацетат 0,09 Метанол 0,03 n-Ксилол 0,05 Уксусная кислота 0,12 Метилбензоат 1,86 n-Толуиловый альдегид 0,09 n-Толуиловый эфир 13,93 n-Толуиловый спирт 0,02 n-Толуиловая кислота 0,56 Диметилтерефталат 11,98

Диметилизофталат и диметилортофталат 0,64 Бензойная кислота 1,18 n-Карбметоксибензальдегид 0,62 Смолистые примеси 68,53

Процесс проводят в соответствии со схемой, приведенной на фиг.2.

В реактор 1 проточного типа с внутренним диаметром 0,05 м и высотой 0,46 м, температуру в котором поддерживают с помощью внешнего регулируемого электрообогрева, загружают на газораспределительную решетку 600 см³ твердого инертного материала. Для предотвращения уноса твердого инертного материала при различных режимах кипения в верхней части реактора находится зона сепарации диаметром 0,08 и высотой 0,15 м. В качестве окислителя используют воздух в количестве 3,0 м³/ч, предварительно подогретый до 200-250°C в электроподогревателе 2 (для компенсации теплотеря в реакторе). После достижения температуры зажигания катализатора в реактор 1 дозатором 3 непрерывно подают смесь катализатора и измельченного пылевидного отхода жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов (смолы) с содержанием суммы кобальта и марганца (в пересчете на оксиды) не менее 1 мас. в соотношении, соответствующем содержанию кобальта и марганца в перерабатываемом отходе. В зоне реакции происходит нагрев, частичное испарение и глубокое каталитическое окисление органической составляющей отходов до диоксида углерода и воды, а металлы превращаются в оксиды высшей валентности, в частности в оксиды кобальта (III), марганца (III) и катализируют процесс окисления. Образовавшуюся пылегазовую смесь, содержащую остаточный кислород, пары воды, диоксид углерода, оксиды металлов, после реактора 1 направляют в циклон 4 для отделения пылевидных частиц оксидов металлов от отходящей парогазовой смеси. Оксиды металлов поступают в бункер 5, из которого их выводят как целевой продукт или частично возвращают дозатором 6 для поддержания необходимой концентрации оксидов кобальта и марганца в реакторе.

Выходящие из циклона 4 газы направляют на доочистку от катализаторной пыли в рукавный фильтр 7 и сбрасывают в атмосферу.

Состав оксидов металлов определяли атомно-абсорбционным методом (на приборе "Сатурн-2").

Результаты осуществления примера приведены в таблице.

Положительный эффект предлагаемого технического решения по сравнению с прототипом заключается в том, что изобретение позволяет:

повысить чистоту оксидов кобальта и марганца, получаемых в результате переработки отходов жидкофазного окисления алкилароматических

углеводородов за счет полноты окисления органической составляющей;

повысить суммарное содержание оксидов кобальта и марганца в выделяемой смеси оксидов металлов до 70 мас.

улучшить экологические характеристики процесса вследствие глубокого окисления органической составляющей перерабатываемых отходов до CO₂ и H₂O.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, содержащих металлоорганические соединения, включающий их жидкофазное каталитическое окисление в присутствии кислорода воздуха и инертного материала при использовании в качестве катализатора оксидов металлов переходной группы в реакторе с нестационарным слоем инертного материала при повышенной температуре с отделением неорганических металлсодержащих соединений, отличающийся тем, что, с целью обеспечения переработки отходов, содержащих в качестве металлоорганических соединений соединения кобальта и марганца, повышения чистоты продукта и повышения степени окисления перерабатываемых отходов, в качестве катализатора используют оксиды кобальта и марганца, получаемые в процессе окисления перерабатываемых отходов и возвращаемые на стадию окисления.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что суммарное содержание оксидов кобальта и марганца на входе в реактор поддерживают равным не менее 1,0 мас.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что окисление проводят при температуре не ниже 400°C.

Опыт	Отход	Расход, г/ч			Характеристика		Температура, °С	Нагрузка, кгс/м ³	Степень окисления отхода по СО ₂ , %	Суммарное количество оксидов кобальта и марганца		Примечание
		отхода (поз. 3)	катализатора	регенер. (поз. 6)	инертного материала	нестационарного слоя				в подаче мой смеси, мас. %	в продуктах окисления, г/ч	
1	Кубовый остаток	24,2	—	0,15	Стекланые шапки d ₂ = 1,0	Псевдооживленный слой	400	25,0	100	1,0	0,24	1. Расчет
2	со стадии дистилляции сырого эфира после метанолиза производств диметилтерефталата	25,4	—	0,68	—	—	400	26,2	100	3,0	0,76	суммарного количества оксидов
3		27,1	—	0,16	рики		600	28,0	100	1,0	0,27	
4		29,0	—	0,76	d ₂ = 1,0		400	30,0	100	3,0	0,87	личества оксидов
5		31,5	—	0,19	1,35 мм		600	32,5	100	1,0	0,32	кобальта и марганца
6	—	35,8	—	0,22	—	—	600	37,0	100	1,0	0,36	в процессе выполнения работ
7	—	33,9	—	0,21	—	—	400	35,0	100	1,0	0,34	с учетом степени окисления
												2. Состав получен-

Продолжение таблицы

Опыт	Отход	Расход, г/ч			Характеристика		Температура, °С	Нагрузка, кгс/м ³	Степень окисления отхода по CO ₂ , %	Суммарное количество оксидов кобальта и марганца		Примечание
		отхода (поз. 3)	катализатора	регенер. (поз. 6)	инертного материала	нестационарного слоя				в подаваемых мой смеси, мас. %	в пробах окисления, г/ч	
8	Кубовый остаток	47,4	0,29	—	—	—	400	49,0	96,0	1,0	0,46	ных оксидов кобальта и марганца
9	со стадии дистилляции сырого эфира после метанолиза производства диметилтерефталата	43,5	1,14	—	—	—	600	45,0	100	3,0	1,31	
10		46,2	0,28	—	—	—	600	47,7	100	1,0	0,46	
11		47,9	0,29	—	—	—	600	49,5	100	1,0	0,48	
12		50,3	1,31	—	—	—	600	52,0	100	3,0	1,51	при 100%-ной степени окисления отхода, мас. %: Co + Mn
13		54,8	—	0,33	—	—	600	56,6	97,6	1,0	0,54	
14		58,3	—	1,52	—	—	600	60,2	98,0	3,0	1,71	

Продолжение таблицы

Опыт	Отход	Расход, г/ч			Характеристика		Температура, °С	Нагрузка, кгс/м ³	Степень окисления отхода по CO ₂ , %	Суммарное количество оксидов кобальта и марганца		Примечание
		отхода (поз. 3)	свежего (поз. 3)	катализатора регенер. (поз. 6)	инертного материала	нестационарного слоя				в подаваемой смеси, мас. %	в продуктах окисления, г/ч	
15	Кубовый остаток со стадии дистилляции сырого эфира после метанолиза производства диме-	24,8	-	0,03	Стекланые шапки d2 = 1,0 - 1,35 мм	Псевдоожиженный слой	600	25,6	99,0	0,5	0,12	69-70; оксиды других металлов 0,5; остаточное - кислород 3. Нагрузка - это количество углерода, окисляемое

Продолжение таблицы

Опыт	Отход	Расход, г/ч			Характеристика		Температура, °С	Нагрузка, кгс/м ³	Степень окисления отхода по CO ₂ , %	Суммарное количество оксидов кобальта и марганца		Примечание
		отхода (поз. 3)	катализатора свежего (поз. 3)	регенер. (поз. 6)	инертного материала	нестационарного слоя				в подаваемой смеси, мас. %	в пробах окисления, г/ч	
	тилтерефталата											до конечных продуктов (оксидов кобальта и марганца, диоксида углерода и воды) на единицу объема ката-

Продолжение таблицы

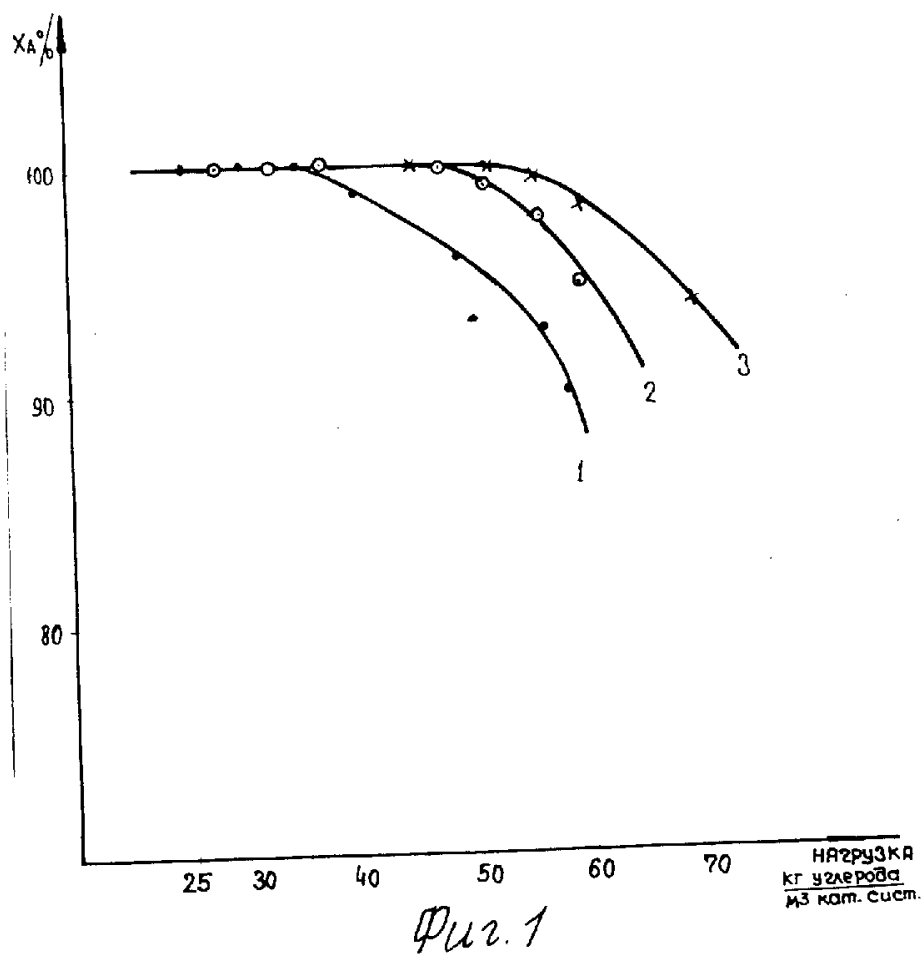
Опыт	Отход	Расход, г/ч			Характеристика		Температура, °С	Нагрузка, кгс/м ³	Степень окисления отхода по CO ₂ , %	Суммарное количество оксидов кобальта и марганца			Примечание
		отхода (поз. 3)	катализатора свежего (поз. 3)	регенер. (поз. 6)	инертного материала	нестационарного слоя				в подаче	в пропуск	окисленной смеси, мас. %	
16	Кубовый остаток	25,6	—	0,03	Стеклянные шарики d ₂ = 1,0 - 1,35 мм	Псевдоожиженный слой	400	26,5	95,6	0,5	0,12		литической системы единицу времени 4. В опытах 8, 13, 14 — запрещенная нагрузка на катализатор
17	со стадии дистилляции	23,8	—	—			400	24,6	80,4	0,39	0,09		
18	сырого эфира после метанолиза производства диметилтерефталата	24,6	—	0,15			380	25,4	98,0	1,0	0,24		
19	Кубовый остаток	32,4	—	—	Кварцевый песок	Движущийся	400	38,0	100	2,54	0,82		
20	после реактивации	31,8	—	—			370	38,0	98,7	2,54	0,80		

Продолжение таблицы

Опыт	Отход	Расход, г/ч			Характеристика		Температура, °С	Нагрузка, кгс/м ³	Степень окисления отхода по CO ₂ , %	Суммарное количество оксидов кобальта и марганца		Примечание
										отхода (поз. 3)	катализатора	
		свежего (поз. 3)	регенер. (поз. 6)	инертного материала	нестационарного слоя							
21	кации плава ангидрида тримелитовой кислоты	35,6	—	—	d ₂ = 1,0 - 0,3 мм	слой Движущийся слой	450	38,0	100	2,54	0,90	4, В опытах 8, 13, 14 — запрещенная нагрузка на катализатор
22		34,8	—	—	—	—	500	38,0	100	2,54	0,88	
23		40,2	—	—	—	—	650	38,0	100	2,54	1,02	
24	—	39,2	—	0,18	Кварцевый песок	Движущийся слой	600	32,0	100	3,0	1,18	
25	—	38,7	—	—	d ₂ = 1,0 - 0,3 мм	—	550	38,0	100	2,54	0,98	
26	Кубовый остаток из роторного испарителя стадии регенерации ук-сусной кислоты	39,6	—	—	Стеклянные шары	Фонтанирующий слой	400	10,0	100	10,09	3,99	
27		40,7	—	—	—	—	450	10,0	100	10,09	4,11	
28		41,3	—	—	рики	слой	500	10,0	100	10,09	4,17	
29		43,5	—	—	d ₂ =	—	550	10,0	100	10,09	4,39	
30		45,6	—	—	0,7—1,0 мм	—	600	10,0	100	10,09	4,60	

Опыт	Отход	Расход, г/ч			Характеристика		Температура, °С	Нагрузка, кгс/м ³	Степень окисления отхода по CO ₂ , %	Суммарное количество оксидов кобальта и марганца		Примечание
		отхода (поз. 3)	катализатора	регенер. (поз. 6)	инертного материала	нестационарного слоя				в подаваемой смеси, мас. %	в пробах окисления, г/ч	
31	производства терефталевой кислот	48,4	—	—	Стекланные шапки d ₂ = 0,7–1,0 мм	Фонтанирующий слой	650	10,0	100	10,09	4,88	
32		32,8	—	—			380	10,0	99,0	10,09	3,30	

RU 2046110 C1



RU 2046110 C1

