



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

248 594

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 26 08 85

(21) PV 6115-85

(51) Int. Cl.⁷

C 01 G 51/00

(40) Zverejnené 17 07 86

(45) Vydané 01 01 89

(75)
Autor vynálezu

LIHVÁR MILAN ing. CSc., BEREŽNÝ VIKTOR ing. CSc., MICHALOVCE,
FERENČÍK JÁN ing., STRÁŽSKÉ, LELKO JOZEF ing., DLHÉ NAD CIROCHOU,
OLEJNÍK VINCENT ing., KURAJDA PAVOL ing., STRÁŽSKÉ,
AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE, KOLESÁR JÁN ing., STRÁŽSKÉ,
MOLNÁR GABRIEL ing., MICHALOVCE, HAĽKO MIRON, HUMENNÉ

(54)

Spôsob získavania kobaltu z odpadných produktov
výroby cyklohexanonu

Účelom riešenia je získavanie kobaltu z odpadných produktov procesu oxidácie cyklohexánu, kde sa používa vo forme jeho solí vyšších organických kyselín. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že po spálení odpadného roztoku sodných solí monokarboxylových kyselín C₃ až C₆ s organickým odpadom z výroby cyklohexanonu, ako pomocným palivom, sa získaný vodný roztok prevážne uhličitanu sodného podrobí filtrácii pri pH 9 až 13 a pri teplote 50 až 95 °C.

Vynález rieši spôsob získavania kobaltu z odpadných produktov procesu výroby cyklohexanonu oxidáciou cyklohexánu vzduchom.

V procese výroby cyklohexanonu oxidáciou cyklohexánu vzduchom, prebiehajúcej pri teplote 140 až 170°C za zvýšeného tlaku, sa využíva katalytického účinku kobaltnatých solí vyšších organických kyselín, najčastejšie naftenátu kobaltnatého. Katalýza je homogenná, naftenát kobaltnatý sa do stupňa oxidácie cyklohexánu nastrekuje ako jeho roztok v cyklohexáne.

Pri nízkej konverzii cyklohexánu, a to 4 až 4,5 % a selektivity 80 až 90 % hmot^{nosti}, vzniká oxidáciou zmes, ktorá pozostáva z nezreagovaného cyklohexánu, cyklohexanonu, cyklohexanolu, vody a vedľajších nežiadúcich produktov oxidácie, pričom zmes tiež obsahuje kobalt, ktorý je viazaný pôvodným amiónom, ako aj oxidačnými produktami, najmä kyselinami.

Z tejto zmesi sa destilačne separuje cyklohexán, ktorý sa recykluje do procesu oxidácie, cyklohexanon ako finálny výrobok a ako nežiadúce vedľajšie produkty sa získavajú alkalické odpadné vody, tzv. kyslé odpadné vody, zmes esterov a kyselín v procese oxidácie cyklohexánu a pri destilácii surového cyklohexanonu s bezvodou zmesou cyklohexanonu a cyklohexanolu, predné destilačné podiely a destilačné zvyšky.

Kobaltový katión prechádza celým procesom separácie cyklohexanonu. Okrem jeho výskytu v rôznych sedimentoch oxidačného reaktora a ďalších separačných zariadení zo stupňa spracovania oxidačnej zmesi, odchádza prevažne v odpadnej zmesi kyselín a esterov, z procesu kyslej hydrolýzy esterov.

Napriek skutočnosti, že výskumne je ukončených viacero spôsobov využitia odpadného prúdu zmesi esterov a kyselín, ktorý obsahuje hlavne kyseliny hydroxykaprónové, adipové, glutárové a jantá-

rovú voľné a viazané v esteroch, ako aj iné neidentifikované organické zlúčeniny a časť do procesu dávkovaného kobaltu, napr. na plastifikátor PVC, na polyester polyoly, na výrobu kyseliny adipovej, dimetyljantáratu a dimetylglutáratu, esterové oleje, v súčasnosti sa tento odpadný produkt používa ako pomocné palivo pri spaľovaní alkalických odpadných vôd, ale jeho podstatná časť sa spaľuje v teplárenských kotloch.

Dalším nežiadúcim vedľajším produktom výroby cyklohexanonu oxidáciou cyklohexánu vzduchom sú alkalické odpadné vody. Je to vodný alkalický roztok sodných solí monokarboxylových kyselín, obecného vzorca $\text{CH}_3/\text{CH}_2/n \text{COONa}$, kde $n = 1$ až 4 , vznikajúcich neutralizáciou monokarboxylových kyselín a zmydelnením ich esterov.

Aj keď sú známe riešenia na využitie týchto vôd ako prísady oproti zamŕzaniu pre štrkopiesky, betónové zmesi a uhlie, hľadá sa tiež ekonomický spôsob získavania čistých monokarboxylových kyselín C_3 až C_6 z týchto vôd ako kyselinovej zložky syntetických olejov, v súčasnosti sa tento odpad spaľuje, pričom sa vyrába sóda.

Výroba uhličitanu sodného s obsahom hydrogenuhličitanu sodného z alkalických odpadných vôd je viacstupňový proces. V prvom stupni sa vody najprv zahusťujú a následne v špeciálnom horáku spaľovacej pece sa s pomocným palivom, organickými odpadmi z výroby cyklohexanonu a zemným plynom spaľujú. Termickou oxidáciou vzniknutá zmes uhličitanu a hydrogenuhličitanu sodného sa zo spalín po schladení získava absorpciou a rozpúšťaním vo vode. Vzniknutý vodný roztok uhličitanu a hydrogenuhličitanu sodného sa vedie do rozkladnej kolóny, kde pôsobením vodnej pary sa hydrogenuhličitan sodný rozkladá na uhličitan sodný. Roztok uhličitanu sodného s obsahom cca 1 % hmot.^{neh} hydrogenuhličitanu sa potom zahusťuje a kryštalizuje. Vykryštalizovaná sóda sa separuje odstreďovaním a suší.

Prítomnosť kobaltu v pomocnom palive - organickom odpade podmieňuje jeho prítomnosť aj v získanej sóde, čo je príčinou nevhodnosti jej použitia pre výrobu bezfarebného skla, ako zložky pracích prostriedkov, ako aj pre iné účely.

Podľa patentu PL 67 767 sa regenerácia kobaltu z destilačných zvyškov procesu oxidácie uhľovodíkov prevádza spálením organických zvyškov za vzniku kysličníkov kobaltu a železa, ktoré sa

spracujú minerálnymi kyselinami $/\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{HNO}_3/$ na príslušné soli. Kobaltnatá soľ sa získa po odstránení železa kyslíčnikom vápenatým a ďalších nevyhnutých úpravách a môže sa znova použiť v procese prípravy oxidačného katalyzátora. Nevýhodou týchto riešení je najmä vysoká náročnosť na strojne-technologické zariadenie, materiál a manipuláciu.

Ukazuje sa, že získavanie kobaltu z organického odpadu procesu oxidácie cyklohexánu vzduchom je výhodnejšie riešiť v úzkej spojitosti so spôsobom jeho zhodnocovania, napr. spôsobom podľa tohto vynálezu, keď sa organický odpad použije napr. ako pomocné palivo pri spaľovaní alkalických odpadných vôd.

Podstatou tohto vynálezu je spôsob získavania kobaltu z odpadných produktov výroby cyklohexanonu oxidáciou cyklohexánu vzduchom, uskutočňovaný spaľovaním vodného roztoku sodných solí monokarboxylových kyselín C_3 až C_6 s pomocným palivom, ktorým je aj organický odpad z procesu výroby cyklohexanonu. Spaliny po následnom schladení sú absorbované do vody za vzniku uhličitanu a hydrogenuhličitanu sodného. Z vodných roztokov uhličitanu a hydrogenuhličitanu sodného sa kobalt získava filtráciou týchto roztokov pri pH 9 až 13 a pri teplote 50 až 95°C.

Filtračný koláč obsahujúci prevážne zlúčeniny kobaltu sa spracuje známymi postupmi, napr. jeho rozpúšťaním v minerálnej kyseline na formu využiteľnú pri príprave katalyzátorov a podobne.

Výhodou uvedeného postupu je nenáročný spôsob získavania kobaltu, ktorý možno znova využívať, ako aj výroba sódy so širokým použitím najmä v oblastiach, kde bola pre vyšší obsah kobaltu nepoužiteľná.

Príklad 1 /porovnávací/

Do špeciálneho horáka spaľovacej pece vstupuje 4,81 kg alkalických odpadných vôd na spálenie, pri teplote 960 až 1000°C, 0,923 kg pomocného paliva vo forme organického odpadu z výroby cyklohexanonu a 0,031 kg vo forme zemného plynu. Spaliny zo spaľovacej pece sa vedú na absorpciu vzniknutého uhličitanu a hydrogenuhličitanu sodného. Koncentrácia vzniknutého roztoku je 22 % hmot^{nost}. Sušiny, pomer uhličitanu a hydrogenuhličitanu je 2:1. Tento roztok sa vedie na rozklad hydrogenuhličitanu na uhličitan sodný. Vodný roztok uhličitanu sodného s obsahom 1,3 % hmot^{nost} hydrogenuhličitanu sodného sa vedie na kryštalizáciu, oddelenie kryštálov sódy a sušenie. Získa sa 1 kg sódy sivého sfarbenia s obsahom kobaltu $290 \cdot 10^{-6}$ kg, ktorý sa takto nenávratne stráca pri jej sekundárnom použití.

Príklad 2

Za analogických podmienok ako v príklade 1 sa získa vodný roztok uhličitanu sodného s obsahom 1,3 % hmot^{nosti} /hydrogenuhličitanu sodného o pH 10,8, ktorý sa pri teplote 80°C vedie na filtračné zariadenie. Filtračný koláč /prevážne zlúč. kobaltu/ v množstve $5,3 \cdot 10^{-3}$ kg po rozpustení v kyseline dusičnej sa použije na prípravu katalyzátora pre oxidáciu cyklohexánu známym spôsobom. Filtrát sa spracuje kryštalizáciou, odstredením a sušením. Získa sa 1 kg sody bielej farby s obsahom kobaltu $40 \cdot 10^{-6}$ kg.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

248 594

výroby cyklohexanonu

Spôsob získavania kobaltu z odpadných produktov ~~procesu~~^{pri} oxidáci^{ou} cyklohexánu vzduchom, vyznačujúci sa tým, že ~~spalovaním~~^{spalovaním} odpadnej zmesi vodného roztoku sodných solí monokarboxylových kyselín C_3 až C_6 , pomocou organického odpadu z výroby cyklohexanonu, prevažne s obsahom odpadnej zmesi esterov a kyselín, vznikajúcich v procese oxidácie cyklohexánu, sa absorpciou spalín vodou získa vodný roztok uhľičitanu sodného a hydrogenuhličitanu sodného, ktorý sa vedie na jednostupňovú alebo dvojstupňovú filtráciu pri pH 9 až 13 pri teplote 50 až 95°C, pričom získaný filtračný koláč sa spracuje na kobalt obsahujúce katalyzátory známym postupom.