

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67767

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,27

Zgłoszono: 30.XII.1968 (P 130 931)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07b 3/00

Opublikowano: 16.VII.1973

CZYTELNIA

UKP
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Ciborowski, Kazimierz Balcerzak, Wanda Kowalska

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób regeneracji kobaltu z pozostałości podestylacyjnej z procesu utleniania węglowodorów tlenem powietrza

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji kobaltu z pozostałości podestylacyjnej z procesu utleniania węglowodorów tlenem powietrza. Kobalt stosowany jest w procesie utleniania węglowodorów tlenem powietrza w fazie ciekłej w charakterze katalizatora w postaci naftenianu, stearynianu lub innych soli. Po zakończeniu procesu utleniania katalizator kobaltowy pozostaje w produkcie odpadowym stanowiącym pozostałość po wydzieleniu głównych produktów utleniania węglowodorów na drodze destylacji ze złożonej mieszaniny reakcyjnej. W skład pozostałości podestylacyjnej zależnie od warunków prowadzenia procesu utleniania węglowodorów w fazie ciekłej wchodzi oprócz związków kobaltu, między innymi związki żelaza, substancje smoliste oraz nieoddestylowane całkowicie związki organiczne.

Dotychczas do regeneracji katalizatora kobaltowego z pozostałości podestylacyjnej stosowano najczęściej metodę ekstrakcji związków kobaltu rozcieńczonymi kwasami mineralnymi. Wymagało to dodatkowego użycia rozpuszczalników organicznych w celu oddzielenia substancji smolistych, które w czasie ekstrakcji przechodziły z pozostałości podestylacyjne do roztworu soli kobaltu. Ponadto nie można było tą metodą odzyskać z odpadów związków organicznych oraz kłopotliwy był proces odzyskiwania czynników ekstrahujących. Stwierdzono, że można nie tylko zregenerować kobalt w postaci wodnego roztworu soli kwasów mineralnych z pominięciem wyżej wymienionych niedogodności, ale również

2

odzyskać z pozostałości podestylacyjnej nieoddestylowane resztki związków organicznych, co ma duży wpływ na ekonomikę procesu.

Sposób według wynalazku polega na oddestylowaniu z przegrzaną parą wodną w temperaturze 150—300°C pod ciśnieniem atmosferycznym z pozostałości podestylacyjnej otrzymanej po oddestylowaniu głównego produktu reakcji, związków organicznych powstałych w trakcie procesu, takich jak: kwasy, alkohole, estry i spalaniu produktów, które nie oddestylowały z parą wodną w atmosferze gazów zawierających tlen w temperaturze 400—1000°C. Następnie otrzymane po spalaniu tlenki kobaltu i żelaza przeprowadza się w sole działaniem odpowiednich kwasów mineralnych o stężeniu 30—95% wagowych, w ilości 1 część wagowa tlenków metali na 1—4 części wagowych kwasu, w temperaturze wrzenia. Uzyskuje się zawiesinę soli metali i nieprze-reagowanych tlenków metali w nasyconym roztworze tych soli. Przesącz otrzymany po odfiltrowaniu osadu z zawiesiny soli metali i nierozpuszczonych tlenków metali, zawraca się do następnej szarży rozpuszczania, zaś powstały osad rozpuszcza się w wodzie w temperaturze 20—100°C. Następnie oddziela się nierozpuszczone tlenki metali i zawraca się je do następnej szarży rozpuszczania. Otrzymany przesącz, zawierający sól kobaltu i żelaza ogrzewa się do wrzenia i wprowadza się do niego celem wytrącenia soli żelaza stopniowo zawiesinę tlenku wapnia w wodzie do uzyskania pH = 2,5—3,5. Po ochłodzeniu i odfiltrowaniu powstałej zasadowej soli żelaza uzyskany roztwór nieorganicznej soli kobaltu

przerabia się znany sposób w organiczną sól kobaltu.

W wyniku destylacji z parą wodną otrzymuje się dwie warstwy: dolną — wodną stanowiącą roztwór kwasów alifatycznych lub aromatycznych i górną — organiczną zawierającą głównie estry i alkohole.

Popiół otrzymany z procesu spalania stanowi głównie mieszaninę tlenków kobaltu i żelaza. Stopień przemiany tlenków metali w sól rozpuszczalną w wodzie zależy od ilości tlenków, stężenia kwasu, temperatury i czasu ogrzewania. Reakcję przemiany prowadzi się w temperaturze wrzenia roztworu.

Przy stosowaniu stężonych kwasów mineralnych tlenki rozpuszcza się albo w warunkach zmiennego stężenia kwasu w miarę jego zużywania się na sól lub w warunkach stałego stężenia przez ciągłe uzupełnianie prze-reagowanego kwasu świeżym kwasem mineralnym. Otrzymuje się wówczas roztwór soli i zawiesinę soli w tym roztworze. Ilość soli kobaltu i żelaza w postaci stałej zawieszanej w roztworze jest zależna od rodzaju kwasu użytego do przemiany tlenków oraz od wzajemnego układu stężeń obu składników: rozpuszczalnika, to znaczy kwasu mineralnego i fazy rozpuszczanej, to znaczy tlenków metali.

Opisany powyżej sposób wydzielania soli kobaltu różni się zasadniczo od stosowanych metod wydzielania i rozdzielania soli na drodze krystalizacji bądź odparowania roztworu.

W sposobie według wynalazku oddzielanie kobaltu od żelaza opiera się na selektywnym wytrącaniu zasadowych soli metali przy pomocy zawiesiny tlenku wapnia w wodzie i proces ten zachodzi selektywnie w wyżej opisanych warunkach. Zachowanie podanych w opisie warunków rozdziału soli tych metali ma decydujące znaczenie przy osiąganiu właściwego rozdziału i wydajności procesu. Sposób ten pozwala na uzyskanie roztworów soli kobaltu o czystości odpowiadającej wymaganiom dla katalizatora stosowanego w procesie utleniania węglowodorów. Roztwory te, znany sposóbem, można przerobić na naftenian, stearynian lub inną sól kobaltu.

P r z y k ł a d. Przez 670 g pozostałości podestylacyjnej z procesu utleniania toluenu powietrzem w fazie ciekłej o składzie: kwas benzoesowy 8,12%, benzoesan benzylu 51,97%, związek kobaltu (w tym 1,21% Co), związek żelaza (w tym 0,12% Fe), substancje smoliste i inne związki 33,0%, przepuszczono przegrzaną parę wodną i przeprowadzono proces destylacji w temperaturze 250°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Produkt destylacji składał się z dwóch warstw: wodnej, stanowiącej 3%-owy roztwór kwasu benzoesowego i warstwy organicznej — benzoesanu benzylu. Odzyskano cały kwas benzoesowy i 77% wagowych benzoesanu benzylu zawartego w surowcu użytym do destylacji. Następnie 348 g pozostałości po destylacji spalono w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C w ciągu 6 godzin. Otrzymano 12,3 g popiołu, który zawierał tlenki kobaltu i żelaza. Do popiołu uzyskanego ze spalania dodano 50%-owego kwasu siarkowego (1 część wagowa popiołu na 4 części wagowe kwasu), a następnie roztwór utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 2 godziny, mie-

szając zawartość naczynia reakcyjnego. W trakcie ogrzewania do mieszaniny wkraplano 15,8 g 95%-owego kwasu siarkowego, tak aby stężenie kwasu w roztworze było stałe i wynosiło 50% wagowych. Następnie schłodzoną mieszaninę reakcyjną przesączono, a wytrącony osad siarczków kobaltu i żelaza zawierający nierozpuszczone tlenki kobaltu i żelaza przemyto 10 ml wody.

Otrzymano 12,2 g przesączu stanowiącego 30%-owy roztwór kwasu siarkowego nasycony siarczanami kobaltu i żelaza. Przesącz ten zawrócono do następnej szarży rozpuszczania po uzupełnieniu stężenia kwasu siarkowego do 50% wagowych świeżym kwasem siarkowym. Mokry osad nieprzereagowanych tlenków i siarczanów kobaltu i żelaza w ilości 33,5 g rozpuszczono w 60 g wody w temperaturze 80°C i po schłodzeniu odsączono nieprzereagowane tlenki kobaltu z domieszką tlenków żelaza. Stopień przemiany tlenku kobaltu w siarczan kobaltu wyniósł 95%. Przesącz ogrzano do temperatury wrzenia i dodawano stopniowo, w ciągu 0,5 godziny, zawiesinę tlenku wapnia w wodzie do osiągnięcia pH=2,8—3,0. Mieszaninę schłodzono, odsączono powstały osad zasadowego siarczanu żelaza i siarczanu wapnia i po odmyciu wodą uzyskano 82,5 g przesączu zawierającego 20% wagowych siarczanu kobaltu. Wydajność regeneracji kobaltu wynosiła 90% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji kobaltu z pozostałości podestylacyjnej z procesu utleniania węglowodorów tlenem powietrza **znamienny tym**, że z pozostałości podestylacyjnej uzyskanej po oddzieleniu produktu głównego reakcji oddestylowuje się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 150—300°C z przegrzaną parą wodną związki organiczne takie jak kwasy, alkohole, estry, a otrzymaną pozostałość spala się w atmosferze gazów zawierających tlen w temperaturze 400—1000°C i otrzymane po spaleniu tlenki kobaltu i żelaza przeprowadza się w sole działaniem odpowiednich kwasów mineralnych o stężeniu 30—95% wagowych, w ilości 1 część wagowa tlenków metali na 1—4 części wagowych kwasu, w temperaturze wrzenia, uzyskując zawiesinę soli metali i nieprzereagowanych tlenków metali w nasyconym roztworze tych soli, po czym przesącz otrzymany po odfiltrowaniu osadu z zawiesiny soli metali i nierozpuszczonych tlenków metali zwraca się do następnej szarży rozpuszczania, zaś powstały osad rozpuszcza się w wodzie w temperaturze 20—100°C, oddziela nierozpuszczone tlenki metali i zwraca się je do następnej szarży rozpuszczania, a przesącz zawierający sól kobaltu i żelaza ogrzewa się do wrzenia i wprowadza się do niego celem wytrącenia soli żelaza stopniowo zawiesinę tlenku wapnia w wodzie do uzyskania pH=2,5—3,5, po czym po ochłodzeniu i odfiltrowaniu powstałej zasadowej soli żelaza uzyskany roztwór nieorganicznej soli kobaltu przerabia się znany sposóbem w organiczną sól kobaltu.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że otrzymane po spaleniu tlenki kobaltu i żelaza przeprowadza się w sole działaniem kwasu siarkowego, azotowego, solnego lub mieszaniną tych kwasów.

Errata

W łamie 4, w wierszu 6 od góry,
jest: osad siarczków kobaltu i żelaza
powinno być: osad siarczanów kobaltu i żelaza