



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 11.08.81 (21) 3351010/22-02

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.11.82. Бюллетень № 41

Дата опубликования описания 07.11.82

(11) 971902

[51] М. Кл.³

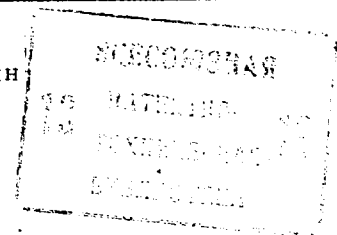
С 22 В 23/00

[53] УДК 669.253
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

М.П.Высоцкий, В.Б.Дельник, Н.В.Казаков,
М.Г.Кацнельсон, В.И.Романов, А.А.Смородин
и А.Г.Свиныхов

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА

1

Изобретение относится к спосо-
бам получения металлического кобальта.

Известен способ получения металли-
ческого кобальта из растворов карбони-
лов кобальта путем их термического раз-
ложения [1].

Недостатком данного способа являет-
ся то, что термическое разложение кар-
бониллов кобальта из органических раст-
воров до металлического кобальта про-
исходит при высокой температуре (180-
220°C), повышенном давлении водорода
(100-300 кгс/см²). Для повышения на-
дежности процесса часто используются
носители - неподвижный (например пем-
за) или движущийся (кизельгур).

Наиболее близким к предлагаемому
по технической сущности и достигаемо-
му результату является способ получе-
ния металлического кобальта, включаю-
щий обработку органического раствора
карбониллов кобальта водородом при
повышенной температуре и давлении с
последующей фильтрацией металличе-
ского кобальта от раствора [2].

Цель изобретения - упрощение тех-
нологии процесса.

Поставленная цель достигается тем,
что в способе получения металличе-
ского кобальта, включающем обработку

2

органического раствора карбониллов
кобальта водородом при повышенной тем-
пературе и давлении с последующей
фильтрацией металлического кобальта
от раствора, обработку карбониллов ко-
бальта ведут при 60-130°C в присутст-
вии некарбонильных соединений кобаль-
та в количестве 0,1-2 моль кобальта
на 1 моль кобальта исходного карбо-
нила.

Кроме того, обработку раствора
карбониллов кобальта ведут при давле-
нии 5-100 кгс/см².

Уменьшение температуры ниже 60°C
приводит к уменьшению скорости и сте-
пени разложения карбонильного ко-
бальта до металлического. При увели-
чении температуры выше 130°C (как в
прототипе) часть металлического ко-
бальта отлагается на поверхности
аппаратуры и требуется специальная
операция карбонилообразования для
его извлечения оттуда. Параметры
давления 5-100 кгс/см² являются оп-
тимальными для подобных процессов,
ниже 5 кгс/см² падает скорость раз-
ложения карбониллов кобальта, выше
100 кгс/см² - осуществлять техноло-
гию нецелесообразно, так как ско-
рость разложения не увеличивается.

Время реакции 15-60 мин определяется размерами реакционной аппаратуры.

Способ осуществляется следующим образом.

Водород и органический раствор карбониллов кобальта подаются в реактор прямотоком или противотоком, добавляемое соединение кобальта (масло-растворимое или нерастворимое в органическом растворителе) подается совместно с органическим раствором карбониллов кобальта или в виде отдельного потока. В качестве добавляемого соединения кобальта, ускоряющего разложение карбониллов кобальта, рекомендуется применять окислы кобальта, гидроокись кобальта, нафтенат кобальта, 2-этилгексанат кобальта, кобальтовые соли кислот C_7 - C_9 или C_{10} - C_{16} , металлический кобальт и другие соединения. Все применяемые соединения, по возможности, должны быть свободны от примесей других металлов, например, соединений железа, никеля и других.

В условиях термического разложения карбониллы кобальта практически количественно (больше 98%) превращаются в металлический кобальт. Металлический кобальт отделяется от органического раствора, содержащего иное соединение кобальта, декантацией, фентрифугированием или на электромагнитном сепараторе, после чего используется в соответствии с конечным назначением. Добавленное соединение кобальта можно рециркулировать в процессе термического разложения.

В качестве органического растворителя могут применяться алифатические и ароматические углеводороды, спирты, сложные эфиры, ацетаты, альдегиды и другие, в которых карбониллы кобальта растворимы. В равной степени это относится и к смеси указанных растворителей или к катализатам органических реакций (например, к катализатам гидроформилирования олефинов), которые содержат карбонилы кобальта.

Пример 1. В реактор емкостью 2 л загружают 980 г раствора карбониллов кобальта в толуоле, содержащего 10 г карбониллов кобальта (в пересчете на кобальт), и 13 г CoO (10 г Co) или 1 моль некарбонильного кобальта на 1 моль карбонильного в $50^\circ C$ и давлении 140 кгс/см^2 в реакционную смесь подают 2310 нм^3 водорода в течение 60 мин. Получают суспензию 23 г смеси кобальта и CoO в 1000 г толуола, которую пропускают через электромагнитный сепаратор; фильтрат в количестве 1010 г, содержащий 13 г окиси кобальта, рециркулируют после отгонки 950 г толуола. Металлический кобальт смывают с фильтра толуолом.

Получают суспензию 10 г металлического кобальта в 50 г толуола, которую используют в соответствии с назначением, выход металлического кобальта количественный.

Пример 2. Процесс ведут аналогично примеру 1, однако в реактор загружают 1000 г раствора карбониллов кобальта, содержащего 20 г карбониллов (в пересчете на кобальт), в гептане, 10 г нафтената кобальта (в пересчете на кобальт) или 0,5 моль некарбонильного кобальта на 1 моль карбонильного в 200 г гептана и при $80^\circ C$ и давлении 60 кгс/см^2 реакционную смесь обрабатывают 30 нм^3 водорода 40 мин. Получают 1260 г суспензии, содержащей 20 г металлического кобальта и 10 г растворимого нафтената кобальта (в пересчете на кобальт), в гептане. После фильтрации не центрифуге получают 22 г порошка, содержащего 20 г металлического кобальта, фильтрат, содержащий 10 г нафтената кобальта, после отгонки гептана рециркулируют в процесс гидрирования. Выход металлического кобальта 100%.

Пример 3. Процесс ведут аналогично примеру 1, однако в реакционную смесь суспензию закиси кобальта не добавляют. При тех же самых параметрах процесса после фильтрации получают 6 г кобальта в 50 г толуола или 60% кобальта от потенциала.

Пример 4. Процесс ведут аналогично примеру 1, однако в реакционную смесь добавляют 0,65 г CoO (0,5 г Co) или 0,05 моль некарбонильного кобальта на 1 моль карбонильного. При тех же самых параметрах процесса после фильтрации получают 8 г кобальта в 50 г толуола или 80% кобальта от потенциала.

Как видно из примера 4, при уменьшении количества некарбонильных соединений кобальта менее 0,1 моль на моль карбонильного кобальта разложение карбонильного кобальта до металлического неполное. Увеличение количества некарбонильных соединений кобальта выше 2 нецелесообразно по экономическим соображениям - увеличивают размеры аппаратуры для отделения металлического кобальта (затрудняется фильтрация) и увеличиваются механические потери ценных соединений кобальта.

Пример 5. Процесс ведут аналогично примеру 1, однако в реактор загружают 1000 г продуктов гидроформилирования пропилена в среде бутиловых спиртов, содержащих 400 г масляных альдегидов, 560 г бутиловых спиртов, 34 г побочных продуктов реакции гидроформилирования и 2 г карбониллов кобальта (в пересчете на кобальт) и 200 г суспензии металлического кобальта (4 г Co) в бутило-

вых спиртах или 2 моль некарбонильного кобальта на 1 моль карбонильного. Реакционную смесь обрабатывают 1,2 нм² Н₂ при 110°C и давлении 40 кгс/см² 30 мин. Получают 1195 г суспензии, содержащей 6 г металлического кобальта. Суспензию разделяют на электромагнитном сепараторе или центрифуге. Металлический кобальт смывают 29 г бутиловых спиртов. Получают 300 г бутиловых спиртов, содержащих 6 г металлического кобальта. Часть суспензии возможно рециркулировать в процессе восстановления карбониллов кобальта, остальная часть используется в соответствии с целевым назначением, 1190 г раствора продуктов гидроформилирования пропилена, содержащего 0,001 мас.% Со, также используют в соответствии с назначением. Выход металлического кобальта 100% от потенциала.

П р и м е р 6. Процесс ведут аналогично примеру 1, однако в реактор загружают 1000 г раствора карбониллов кобальта, содержащего 5 г карбониллов (в пересчете на кобальт) в изобутилизобутирате, 50 г изобутилизобутирата, содержащего 0,5 г кобальтовой соли гептановой кислоты (в пересчете на кобальт) или 0,1 моль некарбонильного кобальта на 1 моль карбонильного и при 130°C и давлении 20 кгс/см², в реакционную смесь пропускают 1,5 нм водорода в течение 30 мин. Получают 1040 г суспензии, содержащей 5 г металлического кобальта и 0,5 г растворимой кобальтовой соли гептановой кислоты. После фильтрации на центрифуге с фильтра извлекают 4,95 г металлического кобальта или 99% от потенциала.

П р и м е р 7. Процесс ведут аналогично примеру 1, однако в реактор загружают 1000 г раствора карбониллов кобальта, содержащего 15 г карбониллов (в пересчете на кобальт), в н-бутиловом спирте, 16 г Со (ОН)₂ (10 г Со) или 0,66 моль некарбонильного кобальта на 1 моль карбонильного и при 110°C и давлении 5 кгс/см² реакционную смесь обрабатывают 46 нм³ водорода. Суспензию пропускают через электромагнитный сепаратор и извлекают из него

15 г металлического кобальта или 100% кобальта от потенциала. Фильтрат после декантации части растворителя вместе с 16 г Со (ОН)₂ рециркулируют в процессе гидрирования.

- 5 Из приведенных примеров видно, что преимущество предлагаемого способа заключается в упрощении технологии - снижении температуры разложения до 60-130°C, кроме того, не наблюдается отложений металла на стенках аппарата разложения (весь кобальт образуется в объеме жидкости и в дальнейшем легко отделяется от органического раствора). Способ
- 10 дальнейшего выделения металлического кобальта связан с типом добавляемого соединения - при добавлении маслорастворимых солей целесообразны декантация или центрифугирование кобальта, при добавлении нерастворимых
- 15 соединений кобальт лучше всего отделить на электромагнитном сепараторе (кобальт остается на электромагнитной поверхности сепаратора, а нерастворимое соединение отфильтровывается вместе с органическим раствором).

Формула изобретения

- 30 1. Способ получения металлического кобальта, включающий обработку органического раствора карбониллов кобальта водородом при повышенной температуре и давлении с последующей фильтрацией металлического кобальта от раствора, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью упрощения технологии процесса, обработку карбониллов кобальта ведут при 60-130°C в присутствии некарбонильных соединений кобальта в количестве
- 35 0,1-2 моль кобальта на 1 моль кобальта исходного карбонила.

2. Способ по п.1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что обработку раствора карбониллов кобальта ведут при давлении 5-100 кгс/см².

Источники информации,

- принятые во внимание при экспертизе
1. Сыркин В.Г. Химия и технология карбониллов металлов. М., "Химия", 1972, с. 69, 86, 198.
- 50 2. Патент ГДР № 63477, кл. С 07 С, С.А, V.70, 87037R.

Составитель Л. Рякина

Техред Т.Фанта

Корректор Г. Решетник

Редактор К. Волощук

*Заказ 8484/10

Тираж 660

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4