

2078-216
30/4.03

G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

216001561

Unser Zeichen: O.Z.14 850 Lu/T
Ludwigshafen a.Rh., den 5. Juli 1944

Verfahren zur Wiedergewinnung von Metallen bei katalytischen Verfahren.

Bei Verfahren, die unter Anwendung von Kohlenoxyd und in Anwesenheit Metallcarbonyle bildender Metalle oder ihrer Verbindungen als Katalysatoren ausgeführt werden, insbesondere von Metallen der achten Gruppe, treten häufig Verluste an den wirksamen Metallen oder ihren Verbindungen dadurch auf, dass die Metalle mit den erhaltenen Erzeugnissen Verbindungen bilden, die sich im Umsetzungsgut lösen und bei der Aufarbeitung nicht leicht abzutrennen sind.

Es wurde nun gefunden, dass man die in den Syntheserzeugnissen enthaltenen Verbindungen der Katalysatormetalle in technisch sehr gut ausführbarer Weise in die leicht abtrennbaren Metalle selbst überführen kann, wenn man das Umsetzungsgut in Gegenwart von Kohlenmonoxyd auf Temperaturen erhitzt, die oberhalb der Zersetzungstemperatur des Carbonyls des jeweils vorhandenen Katalysatormetalls bei gegebenem Kohlenoxyddruck liegen, oder wieder in die Carbonyle verwandeln kann, wenn man unter den Zersetzungstemperaturen arbeitet.

Beispiele von Verfahren, wobei die geschilderten Verhältnisse eintreten, sind die Anlagerung von Kohlenmonoxyd an Alkohole, von Kohlenmonoxyd und Wasser oder Wasserstoff an Äther, Olefine, Acetylen oder Acetylenabkömmlinge oder andere ungesättigte Verbindungen.

Bei diesen Verfahren werden als Katalysatoren Metallcarbonyle bildende Metalle oder ihre Verbindungen angewandt, vorzugsweise Kobalt, Nickel oder Eisen. Die bei der Umsetzung entstehenden Verbindungen, insbesondere sich bildende Carbonsäuren, lösen allmählich Katalysatormetall heraus, so dass die Endstoffe mehr oder weniger grosse Mengen gelöster organischer Verbindungen der Katalysatormetalle enthalten. Zur Abscheidung dieser Metalle lässt man nach der Erfindung das Umsetzungsgut in Gegenwart von Kohlenmonoxyd, gegebenenfalls unter Beimischung geringer Mengen Wasserdampf oder Wasserstoff oder indifferenten Gase oder Lösungsmittel, bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur des Carbonyls des betreffenden

Metalls durch ein Gefäss strömen, das zweckmässigerweise mit gross-
oberflächigen Stoffen, z.B. Bimsstein, Tonstücken, gekörnter
Magnesia, aktiver Kohle oder Kieselgel, beschickt ist. Die ab-
geschiedenen Metalle können nach der Abtrennung in einfacher
Weise durch Behandeln mit Kohlenoxyd unter Druck bei erhöhter
Temperatur und gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Lösungs-
mittels wieder in ihre Carbonyle übergeführt werden. Da die
in Lösung gegangenen Metalle auf diese Weise verlustfrei als
Carbonyle zurückgewonnen werden, kann man das Verfahren mit
besonders gutem Erfolg dort anwenden, wo als Katalysatoren
Metallcarbonyle selbst dienen. Arbeitet man unter der Zerset-
zungstemperatur des Carbonyls des betreffenden Metalls, so
kann man die eingesetzten Metalle unmittelbar als Carbonyle
zurückgewinnen.

In dem Umsetzungsgut gelöstes Metallcarbonyl, sei es
von vornherein als Katalysator vorhanden, oder sei es durch
Umsetzung des für die Synthese angewandten Kohlenmonoxyds
mit den Katalysatoren, z.B. fest angeordneten, metallischen
Katalysatoren, oder in der Umsetzungsflüssigkeit aufgeschlämm-
ten Metallen oder Metallverbindungen, entstanden, wird bei der
neuen Aufarbeitungsweise des Umsetzungsguts, soweit es das
Metallcarbonyl gelöst enthält, wenn man unterhalb der Zerset-
zungstemperatur arbeitet, ebenfalls in Metall umgewandelt,
ohne dass sich dieses in unerwünschter Weise mit den vorhan-
denen organischen Verbindungen, insbesondere den Säuren, um-
setzt. Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch
inkontinuierlicher Arbeitsweise ausgeführt werden.

Die nachstehenden Beispiele erläutern einige wichtige
Anwendungsarten der Erfindung.

Beispiel 1.

Ein Umsetzungserzeugnis, das durch Einwirkung von Kohlen-
oxyd und Wasser auf ein Gemisch von Paraffin- und Olefinkohlen-
wasserstoffen in Gegenwart eines Nickelkatalysators erhalten wur-
de und neben unveränderten Ausgangskohlenwasserstoffen ein Ge-
misch aliphatischer Carbonsäuren und im Liter 14 g Nickel in
Form der Nickelsalze dieser Säuren sowie von Nickelcarbonyl ent-
hält (durchschnittliche Säurezahl 115), lässt man bei 180°
durch ein senkrecht stehendes, mit Bimsstein gefülltes Porzel-

lanrohr unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlenoxyd und etwas Wasserdampf rieseln. Der Durchlauf beträgt täglich etwa das Zweifache der Raummenge des Bimssteins. Das unten am Rohr austretende Gut ist nickelfrei; alles Nickel hat sich in feiner Verteilung auf dem Bimsstein niedergeschlagen. Er kann unter 200 Atm. Druck bei 180° mit Kohlenoxyd behandelt werden. Das Nickel geht dabei leicht und vollständig in Nickelcarbonyl über.

Beispiel 2.

Ein Syntheserzeugnis der in Beispiel 1 geschilderten Art, das rund 1,5 % Nickel teils als Salz, teils als Carbonyl enthält und eine durchschnittliche Verseifungszahl von 119 hat, wird zusammen mit den bei der Synthese entstandenen Abgasen, die etwa 1 % Nickelcarbonyl, 3 % Wasserstoff, 3 % Kohlensäure und 93 % Kohlenoxyd enthalten, bei 180° unter Zuführung von etwas Wasserdampf durch einen mit Bimsstein oder Tonstücken gefüllten Turm geführt. Das austretende Gut enthält nur noch kaum nachweisbare Spuren Nickel. Nach einiger Zeit wird das zu verarbeitende Gut durch einen zweiten in gleicher Weise beschickten und betriebenen Turm geleitet. Der mit Nickel beladene Träger im ersten Turm wird bei 180° mit Kohlenoxyd unter 200 Atm. Druck behandelt. Das sich bildende Nickelcarbonyl wird mit einem druckfesten Kühler entfernt und der Turm wieder für die Entnickelung eingesetzt, während jetzt das inzwischen im zweiten Turm niedergeschlagene Nickel in Carbonyl umgewandelt wird. Auf diese Weise kann man durch jeweiliges Umschalten der Türme das Verfahren beliebig lange fortsetzen.

Beispiel 3.

300 Teile eines durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Tetrahydrofuran erhaltenen Umsetzungsguts, das 0,8 % Kobalt in Form von Kobaltsalzen und Kobaltcarbonyl enthält, werden in einem Druckgefäß unter Stickstoff 2 Stunden lang auf 250° erhitzt. Der ursprünglich tief violette Gefässinhalt ist nun blassgelb; das Kobalt hat sich als Schwamm abgesetzt. Die vom Kobalt abfiltrierte Lösung ist kobaltfrei.

Beispiel 4.

In ein Gefäß aus Edelstahl lässt man bei 250° unter geringem Stickstoffüberdruck stündlich 1/10 des Volumens einer kobalthaltigen Lösung der in Beispiel 1 erwähnten Art (Kobaltgehalt 0,5 - 0,8 %) über geformtes Kieselgel rieseln. Die dauernd abfließ-

sende Lösung enthält unter 0,05 % Kobalt. Das abgeschiedene Kobalt setzt sich auf dem Kieselgel ab; dieses kann damit bis zu 20 % beladen werden. Nach einiger Zeit wird das Kobalt nach Erniedrigung der Temperatur auf 160° und Erhöhung des Kohlenoxyddrucks auf 200 Atm. in Gegenwart von reinem Tetrahydrofuran von dem Kieselgel entfernt. Die Zulaufgeschwindigkeit des Tetrahydrofurans beträgt stündlich etwa 1/10 des Ofenraumes. Das Kobalt wird in Form von Kobaltcarbonyl herausgelöst, die erhaltene tiefdunkel gefärbte Lösung kann erneut als Katalysatorflüssigkeit verwendet werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Wiedergewinnung Metallcarbonyle bildender Metalle aus Erzeugnissen katalytischer Umsetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die genannten Erzeugnisse in Gegenwart von Kohlenmonoxyd auf Temperaturen erhitzt, die oberhalb der Zersetzungstemperatur unter dem jeweiligen Druck des Carbonyls des jeweils vorhandenen Katalysatormetalls liegen.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT