

2744-30/5.05-20

Untersuchungen zur Analyse und zur Aufarbeitung von Benzinkontakten.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr).

Die Kontakte für die Synthese von Benzin nach Franz Fischer und Hans Tropsch enthalten, wie schon mehrfach beschrieben wurde, als Grundmetall Kobalt (bzw. Nickel oder Eisen), und als Zusätze, welche die Reduktionstemperatur erniedrigen, die Hydrierung erleichtern, die Aktivität erhöhen oder die Polymerisation beschleunigen z.B. im Falle des Kobalt Kupfer, Thorium und Kieselgur. Eisen ist auch bei Verwendung von Kobalt und Nickel als Grundmetall fast stets als Verunreinigung vorhanden oder es wird bei der technischen Durchführung des Prozesses, z. B. auf dem Wege über das Carbonyl, in den Kontakt getragen. Es setzt, wenn es in größeren Mengen vorhanden ist, die Aktivität von Kobalt- bzw. Nickelkontakten herab. Während des Prozesses verbleiben im Kontakt hochpolymere Paraffine (nach 2 Monaten bis zu 150 % des Kontaktgewichtes), die im Laufe langer Versuchsperioden auch zu einem Absinken der Aktivität der Kontakte führen können. Des weiteren wurden in alten Kontakten stets höhere organische Säuren gefunden, die z.T. als Salze vorliegen können und mit Benzol nicht extrahierbar sind. Schließlich ist ein Erlahmen der Kontakte durch allmähliche Anreicherung geringer Schwefelmengen und durch Sinterung möglich. Alle diese Faktoren machen von Zeit zu Zeit eine Regeneration der Kontakte notwendig. Hierbei sollen das Paraffin, das Eisen und die organischen Säuren entfernt werden, während die übrigen Bestandteile in der ursprünglichen Zusammensetzung wieder erscheinen müssen. Es ist von Zeit zu Zeit eine Kontrolle der Zusammensetzung der Kontakte bzw. der Kontaktlösungen durch Analyse notwendig. Infrage kommt die Bestimmung von Kobalt (bzw. Nickel), Thorium, Kupfer Eisen und evtl. der Kieselgur.

Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich auf Kobaltkontakte, sie können im Falle des Nickels analog verwertet werden.

Soll nur der Gehalt an den Metallen bestimmt werden, dann kann der gebrauchte Kontakt direkt mit verdünnten Säuren aufgelöst werden, wobei Paraffin und Kieselgur sich abscheiden. Das Paraffin ist in diesem Falle durch geringe Mengen an sauren Bestandteilen und gefärbten Polymerisationsprodukten gelb bis braun. Es muß z.B. mit Tonsil gereinigt werden. Vorteilhafter ist es daher, das Paraffin aus dem Kontakt vor der Säurebehandlung mit einem Lösungsmittel (Benzin oder Benzol zu extrahieren.

Will man Paraffin von besonderen Reinheitsgraden erzeugen, dann behandelt man den Paraffin enthaltenden Kontakt vor Herausnahme aus dem Apparat einige Stunden bei 200° mit Wasserstoff.

Für die Trennung der Metalle kommen folgende Wege in Betracht:

a) Die Behandlung der salpetersauren Lösung mit Ammoniak in Überschuß. Kobalt und Kupfer gehen in Lösung, Eisen und Thorium fallen aus. Die Methode wurde bald verlassen, da zur vollständigen Trennung das Eisen mehrmals gelöst und wieder gefällt werden muß und das Abrauchen der großen Ammonsalmengen umständlich ist.

b) Nach dem Bariumcarbonatgang wird die mit Natriumcarbonat neutralisierte Lösung durch Metalle mit Bariumcarbonat in der Kälte im Überschuß versetzt und in einer verkorkten Flasche stehen gelassen. Kobalt und Kupfer bleiben im Filtrat, Eisen und Thorium fallen aus. Das Thorium kann durch Behandlung mit überschüssigem Natriumcarbonat vom Eisen getrennt werden, oder es wird (nach nochmaliger Lösung) mit Wasserstoffsperoxyd gefällt. Die Methode hat viele Vorzüge (zur Analyse), obwohl man leicht durch okkludiertes Barium zu hohe Eisenwerte erhält. Zur Regnerierung von Kontakten war die Methode nicht zu verwerten, da schon geringste Bariummengen den Benzinkontakt wesentlich verschlechtern.

c) Eine Methode, welche unseren Anforderungen zur quantitativen Analyse der Benzinkontakte entsprach, war die folgende. In schwach salpetersaurer (beinahe neutraler Lösung der Metalle wurde das Thorium (nur dieses ist ja von den seltenen Erden vorhanden) mit Wasserstoffsperoxyd gefällt, hierauf das Eisen nach der Acetatmethode abgeschieden und schließlich das Filtrat des Eisenniederschlages eingedampft und das Kupfer in schwefelsaurer, das Kobalt in ammoniakalischer Lösung elektrolytisch bestimmt.

d) Für die Regnerierung der Kontakte mußte eine andere Methode erprobt werden. Die alleinige Extraktion des Paraffins gibt einem gebrauchten Kobaltkontakt die alte Aktivität nicht wieder. Auch eine zeitweilige Behandlung des Kontaktes mit Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb 200° entfernte nur einen Teil des Paraffins durch Hydrierung zu flüchtigen Produkten. Eine hierbei eintretende Steigerung der Aktivität hielt nur kurze Zeit an. Ein alter Kontakt mußte mit verdünnter Salpetersäure gelöst (evtl. nach vorheriger Extraktion des Paraffins) und nach Entfernung des vorhandenen Eisens von neuem gefällt werden.

Auf diese Weise wurden aus alten schon wenig aktiven Kontakten ohne neuen Zusatz von Metallen stets wieder Kontakte von höchster Aktivität erzeugt.

Wir gingen von der Überlegung aus, daß Eisen, Thorium, Kupfer und Kobalt, je nach der Wasserstoffkonzentration, stufenweise mit Alkali ausgefällt werden können. Zur Fällung sollte möglichst nur Natriumcarbonat verwendet werden, um die Anreicherung irgendwelcher Fremdstoffe zu verhindern. Bei Vorversuchen gelang die Reinigung des Kobalts von Eisen befriedigend, wenn der sauren Lösung solange n/10 Natriumcarbonatlösung zugefügt wurde, bis Curcumapapier keine saure Reaktion mehr zeigte. Bei diesem Punkt war nur das Eisen ausgefallen. In Gegenwart von Thorium und Kupfer ist ein Arbeiten mit den gebräuchlichen Indikatoren unsicher. Wir gingen dazu über, den Säuregrad mit einem Wasserstoffionen-Bestimmungsapparat zu messen. Auf diese Weise gelang auch die Eisen-Thorium-Trennung. Ließen wir in die schwach saure Lösung solange n/10 Natriumcarbonatlösung tropfen, bis die pH Zahl etwa 1 war, dann fiel nur Eisen aus, während die übrigen Metalle des Kontaktes (Kobalt, Kupfer und Thorium) in Lösung blieben.

Experimenteller Teil.

I. Die Abtrennung des Paraffins und der Kieselgur.

Für die Analyse eines von Paraffin durch Extraktion nicht befreiten Kontaktes wurde eine etwa 4 g Kobaltmetall enthaltene Probe in 5 n Salpetersäure eingetragen und am Wasserbad mit Rückflußkühler, am Schluß evtl. über offener Flamme, bis zur völligen Lösung erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit warmen, schwach saurem Wasser gründlich nachgewaschen. Sämtliche Metalle sind im Filtrat. Das Paraffin wird von der Kieselgur durch Extraktion mit Benzol (im Soxhlet) getrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden die letzten Benzolreste im Vacuum bei 100° entfernt. Das Paraffin wird durch Behandlung mit Tonsil rein weiß. Der Schmelzpunkt des rohen Paraffins liegt um 80°. Die gründlich mit verdünnter Säure, dann mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln gewaschene Kieselgur wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

II. Die Bestimmung der Metalle.

Die oben erhaltene Lösung der Metalle wird in einen Meßkolben gefüllt und für die weiteren Bestimmungen verwendet.

a) Die Bestimmung des Thoriums.

Da im Benzinkontakt von den seltenen Erden, wie bereits erwähnt, nur das Thorium vorhanden ist, erübrigt sich ihre Trennung. Man neutralisiert die Lösung der Nitrate von Thorium, Kobalt, Kupfer und Eisen soweit mit Natriumcarbonat, daß eben noch kein Niederschlag entsteht, setzt Natriumnitrat hinzu und hierauf für je 100 ccm Lösung

20 ccm 3%ige Wasserstoffsperoxydlösung. Dann wird unter Umrühren auf etwa 55° erwärmt. Die Temperatur ist niedriger, als allgemein in der Literatur⁺⁾ angegeben wird, da die vorhandenen Metalle den Zerfall des Wasserstoffsperoxydes katalytisch beschleunigen dürfen. Wird die Temperatur erhöht, dann geht das Thorium wieder z.T. in Lösung. Man prüft zur Vorsicht im Filtrat noch einmal mit Wasserstoffsperoxyd auf Thorium. Der voluminöse Niederschlag wird filtriert, mit heißen ammonitrathaltigem Wasser gewaschen, im Platintiegel verascht und als ThO_2 gewogen.

Es wurde eine Lösung hergestellt aus technischem Kobaltmetall, Thoriumnitrat und Kupferniträt. Die Einwage betrug je Liter Lösung 10 g Kobalt, 3,66 g Thoriumnitrat und 0,76 g Kupferniträt. Erhalten wurde nach der obigen Methode bei drei Bestimmungen je 100 ccm Lösung 0,1410 g bzw. 0,1480 Thorium.

b) Der Bariumcarbonatgang.

Nach bekannter Art⁺⁺⁾ wird die mit Natriumcarbonat nahezu neutralisierte Lösung der Nitrate in der Kälte in einem Erlenmeyerkolben mit überschüssigem Bariumcarbonat versetzt, der Kolben verschlossen, mehrmals geschüttelt und stehen gelassen. Das Filtrat enthält neben Bariumnitrat Kobalt und Kupfer. Die beiden letzteren werden nach Fällung des Bariums mit Schwefelsäure und Überführung der Nitrate in Sulfate durch Abrauchen elektrolytisch bestimmt, das Kupfer in schwefelsaurer, das Kobalt in stark ammoniakalischer Lösung, (die frei von Nitraten ist und der etwas Ammonsulfat und Hydrazinsulfat) (Elektrolyse des Kobalt bei 1 Amp. und 3 Volt in ammoniakalischer Lösung, die frei von Nitraten ist und der etwas Ammonsulfat und Hydrazinsulfat zugesetzt wird). Der Niederschlag von Thorium und Eisen durch mehrmaliges Fällern (Entfernen von okklidiertem Barium) mit überschüssigem Ammoniak (und Lösen des Niederschlages mit Salzsäure) über das Hydroxyd als Oxyd bestimmt.

Zwei nach dieser Methode ausgeführte Analysen einer salpetersauren Lösung eines alten Kontakten ergaben je 100 ccm folgende Werte: 3,660 (3,662) g Kobalt, 0,538 (0,539) g Thorium, 0,095 (0,099) g Eisen und 0,074 (0,070) g Kupfer.

Die Methode eignet sich besonders für die Bestimmung des Kobalts, die Eisenbestimmung ist, da die Fällung mehrmals durchgeführt werden muß, umständlich.

c) Der Natriumcetatgang.

Das Thorium wird zuerst, wie oben beschrieben wurde, mit
+) Treadwell, Quantitative Analyse, 1927, S.437
++) Treadwell, Quantitative Analyse, 1927, S.125

Wasserstoffsperoxyd gefüllt, das Filtrat zur Vertreibung des Wasserstoffsperoxyds gekocht und dann die beinahe neutrale Lösung mit Natriumacetat versetzt. Das Eisen fällt aus, es wird in verdünnter Salzsäure abgeraucht und das Kupfer aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch abgeschieden. Zuletzt wird das Kobalt (wie beim Bariumcarbonatgang) elektrolytisch bestimmt.

Die beim Bariumcarbonatgang angeführte Analyse eines Kobaltkontaktes ergab nach dem Bariumacetatgang bei zwei Parallelbestimmungen die folgenden Werte je 100 ccm Lösung: 3,686 (3,680) g Kobalt, 0,533 (0,536) g Thorium, 0,115 (0,112) g Eisen und 0,068 (0,072) g Kupfer.

Bezogen auf das Kobaltmetall enthielt die Kontaktlösung somit:

16,44 (16,55) % Thoriumoxyd, 3,1 (3,0) % Eisen und 1,85 (1,95) % Kupfer.

d) Die Reinigung eines Kontaktes von Eisen.

Für die Regenerierung eines alten Kontaktes wird die salpetersaure Lösung der Nitrate mit Natriumcarbonat abgestumpft, dann langsam unter Erwärmung n/10 Natriumcarbonatlösung zutropfen gelassen. Von Zeit zu Zeit wird die Wasserstoffionenkonzentration gemessen. Die hierzu nötige Flüssigkeitsmenge wird nach der Menge jedesmal (ohne Nachspülen mit Wasser) wieder zur Hauptmenge gefüllt. War ein Versuch beendet, dann wurde der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und sowohl Niederschlag als auch Filtrat durch Analyse untersucht. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse der Versuche.

pH Zahl	Filtrat enthält	Niederschlag enthält
6,599	kein Fe und Th	Fe und Th
6,057	" " " "	Fe und Th
5,04	kein Fe, wenig Th	Fe und Th
4,782	" " " "	Fe und Th
3,665	" " " "	Fe und Th
2,616	" " " "	Fe und Th
1,767	kein Fe, Hauptmenge Th	Fe u. geringe Mengen Th
1,452	Th, kein Fe	Fe kein Th
1,04	" " " "	" " "
0,805	" " " "	" " "

Die Tabelle zeigt, daß bei pH= 1 die Quantitative Abtrennung des Eisens ohne Fällung des Thoriums möglich ist. Zu beachten ist, daß stets von der sauren Seite ausgegangen werden muß, da einmal

gebildeter Niederschlag nur schwer wieder in Lösung geht. Aus dem gleichen Grund muß man mit möglichst verdünnter Natriumcarbonatlösung und unter ständigem Schütteln bzw. Rühren arbeiten.

Die von Eisen befreite Lösung, welche die übrigen Kontaktmetalle im ursprünglichen Verhältnis enthält, kann direkt zur Herstellung neuen Kontaktes Verwendung finden. Es ist darauf zu achten, daß der frisch gefällte Kontakt mit heißem Wasser bis zur vollkommenen Entfernung vorhandener organischer Salze gewaschen wird.

Zusammenfassung.

1.) Es wurde durch Kombination und Abänderung bekannter analytischer Methoden ein Gang für die quantitative Analyse von Benzinkontakten erprobt.

2.) Es wurde eine Methode gefunden, nach welcher mit Natriumcarbonat (dem Fällungsmittel des Benzinkontaktes) etwa vorhandenes Eisen vor der Fällung von Kobalt, Kupfer und Thorium für sich abgetrennt werden kann.

Mülheim-Ruhr, im Oktober 1934.