

7913
Oberhausen-Holteln, 30. Juli 1943Verfahren zur Aktivierung von Kohlenoxyd-
hydrierungskatalysatoren.

Die Herstellung von Co und/oder Ni enthaltenden Katalysatoren zur Kohlenoxydhydrierung war bisher an besonders strenge Vorschriften geknüpft. Für die Herstellung solcher Katalysatoren durch Fällungen konnten einzig Lösungen der Nitrate der genannten Metalle benutzt werden, da nur aus derart bereiteten Niederschlägen durch die Glühbehandlung eine vollständige Entfernung von störenden Verunreinigungen sichergestellt war. Die Verwendung von Sulfatlösungen war dagegen ausgeschlossen, weil durch die Glühbehandlung keine restlose Entfernung von störenden SO_4 -Ionen erreicht werden konnte. Des Weiteren mußten an die Reinheit der als Ausgangssubstanzen verwandten Verbindungen ganz besondere Anforderungen gestellt werden, um die ausreichende Aktivität der fertigen Kontakte schon durch vorzügliche Beschaffenheit der Ausgangssubstanz sicherzustellen.

Es wurde nun erkannt, daß es nicht erforderlich ist, die Co und Ni enthaltenden Ausgangssubstanzen, aus denen durch Fällung der katalytisch wirksamen Anteile der Kohlenoxydhydrierung Kontakte hergestellt werden, in der bisher erforderlichen Reinheit zu verwenden, wenn die in üblicher Weise hergestellten Fällungen durch Waschen mit Alkalihydroxyden bzw. -carbonaten aktiviert werden. Diese Maßnahme gestattet nunmehr die Verwendung von Sulfaten als Ausgangssubstanzen für die Fällung. Der Aktivierung kann eine Waschung mit Wasser vorhergehen. Besonders günstige Ergebnisse werden erhalten, wenn die in üblicher Weise erhaltene Fällung zunächst mit Wasser gewaschen, darauf aktiviert und anschließend der Überschuß des Alkalis durch anschließendes Waschen mit Wasser beseitigt wird. Dem erfindungsgemäßen Verfahren kommt insofern eine besondere Bedeutung zu, als es nunmehr nicht mehr erforderlich ist, bei der Herstellung der Kontakte von den Nitraten auszugehen, sondern daß die Erzeugung hervorragend wirksamer Kontakte bereits mit den wesentlich billigeren Sulfaten gelingt. Auch können Lösungen von Kobalt-Doppelsalzen, wie Kobaltammonsulfat, als

Ausgangslösungen für die Fällung dienen, die bisher für die Herstellung brauchbarer Kontakte nicht benutzt werden konnten. Außerdem ist eine Reinigung der Ausgangssubstanzen in dem weitgehenden Maße wie bisher nicht mehr erforderlich.

Die Behandlung der Fällungen aus den die Sulfate von Co und/oder Ni enthaltenden Lösungen geschieht mit Lösungen von Alkalihydroxyden bzw. -carbonaten von einer wesentlich geringeren Konzentration als der der Fällungslösungen. Es ist zweckmäßig, daß diese höchstens die Hälfte der Konzentration der Fällungslösung, vornehmlich jedoch 1/10 n und weniger, beträgt.

Besondere Vorteile ergeben sich bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Wiederaufarbeitung gebrauchter Kontakte, die sich bisher nur unter Ausführung verschiedener Maßnahmen durchführen ließen, die die Anwendung einer großen Zahl von Apparaten benötigte. Die Wiederaufarbeitung kann nunmehr unmittelbar in einem einzigen Gefäß vorgenommen werden. Beispielsweise löst man den ausgebrauchten Kontakt mit Schwefelsäure und verrührt mit wenig Chlorkalium, wobei auf 100 g Co zweckmäßig 30 g Chlorkalium genommen werden. Hierbei wird das Calcium als Syngenit niedergeschlagen und das Thorium in Form von Kalium-Thorium-Doppelsulfat ausgefällt. In der entstehenden Lösung wird das Eisen, zweckmäßig mittels nitroser Säure, in die dreiwertige Form übergeführt, worauf es in bekannter Weise durch Vorfällung mit Soda mit einem pH = 5.8 niedergeschlagen wird. Die entstehende Lösung enthält kein Calcium, dagegen Kobalt und Magnesium. In den durch die verschiedenen Maßnahmen erhaltenen Niederschlägen finden sich neben Thorium und Kieselerde sämtliche Verunreinigungen der gebrauchten Kontakte, vornehmlich Eisen, Aluminium, Calcium sowie Kohlenstoff und Paraffin. Aus ihnen kann in bekannter Weise das Thorium leicht in reiner Form wiedergewonnen werden. Aus der entstehenden Lösung, die einzig Kobalt bzw. Nickel und gegebenenfalls Magnesium enthält, lassen sich alsdann durch Behandlung mit Soda die katalytisch wirksamen Substanzen in unmittelbar verwendungsfähiger Form wiedergewinnen.

In Anbetracht des bedeutenden Anfalles ausgebrauchter Kontakte stellt die Möglichkeit, diese in einem einzigen Gefäß unter Benutzung verschiedener, aufeinander folgender Operati-

onen aufzuarbeiten, eine bedeutende Vereinfachung und damit einen wesentlichen technischen Fortschritt dar. Diese Möglichkeit bringt nicht allein namhafte Ersparnisse durch den Fortfall mehrfacher Ueberführung der anfallenden Massen in andere Gefäße, der wesentliche Vorteil besteht vielmehr darin, daß bei sämtlichen Zwischenoperationen eine Nachbehandlung der in den einzelnen Phasen der Aufarbeitung erhaltenen Produkte, wie Auswaschen, Trocknen usw., nicht mehr stattzufinden braucht.

Die erhaltenen Vorteile werden durch die nachstehenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1:

Ein Kontakt mit 100 Teilen Co, 15 Teilen ThO_2 und 200 Teilen Kieselgur wird unter Verwendung einer Lösung hergestellt, die 30 g Co/l in Form von Kobalt-Ammonsulfat enthält. Die Fällung wird durch Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung, die 100 g/l enthält, bewirkt, worauf eine Wasserwäsche unter Verwendung von 3 l Wasser auf 25 g Co angeschlossen wird (a). In einem Parallelversuch wird die Wäsche mit 3 l 1/20-n KOH vorgenommen (b), während in einem weiteren Versuch zunächst mit 3 l Wasser und darauf mit 3 l 1/20-n KOH gewaschen wird (c). Die auf die vorstehende Weise hergestellten Kontakte zeigten folgende Wirksamkeit:

	<u>%/Kontraktion</u>	<u>Oelausbeute in ccm/cbm Gas</u> <u>nach 100 Stunden</u>
a	4	0
b	12	15
c	26	43

Beispiel 2:

Ein Kontakt mit einem Gehalt von 100 Teilen Co, 10 Teilen MgO , 5 Teilen ThO_2 und 200 Teilen Kieselgur wird unter Verwendung einer Lösung hergestellt, die 40 g/l Co in Form von Sulfat enthält. Der durch Fällung mit Soda erhaltene Niederschlag wird in dem einen Fall mit Wasser gewaschen, wobei auf 25 g Co 3 l Wasser angewandt werden (a), während in dem anderen Fall der Niederschlag auf 25 g Co zunächst mit 1 l H_2O , dann mit 1 l 1/20-n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und darauf mit 1 l H_2O gewaschen wird. Die mit diesen Fällungen hergestellten Kontakte zeigen folgende Wirksamkeit:

	<u>%/Kontraktion</u>	<u>Ausbeute/cbm Gas</u>
		<u>nach 172 Stunden</u>
a	22	12 ccm Oel <u>18 ccm</u> Benzin 30 ccm Flüssigprodukte
b	69	94 ccm Oel <u>47 ccm</u> Benzin 141 ccm Flüssigprodukte

Es ist von anderer Seite vorgeschlagen worden, eine Aktivitätserhöhung von Kontakten der Kohlenoxydhydrierung dadurch zu bewirken, daß der Kontakt mit Alkalihydroxyden in einer solchen Menge imprägniert wird, daß er, auf die Metalle der Eisengruppe bezogen, weniger als rund 0,6 %, vorzugsweise eine Menge von 0,4 bis 0,6 %, an Alkalimetall enthält. Weiter wurde angegeben, daß allzu sorgfältiges Auswaschen des Carbonatniederschlags eines katalytisch wirksamen Metalls mit Wasser einen ungünstigen Einfluß auf die Kontaktaktivität habe. Von diesen bekannten Maßnahmen der Gewinnung von Kohlenoxydhydrierungskontakten unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren grundsätzlich darin, daß es die Herstellung von Kobalt und/oder Nickel enthaltenden Kontakten aus Sulfatlösungen gestattet, die unter Anwendung der angeführten bekannten Maßnahmen keineswegs gelingt. Die nachstehenden Vergleichsversuche zeigen im übrigen, daß die katalytische Wirksamkeit von Kontakten für die Kohlenoxydhydrierung nicht an die Menge des in ihnen enthaltenen Alkalis gebunden ist, sondern an die Art, in der die Behandlung der die katalytisch wirksamen Metalle enthaltenden Niederschläge mit Alkali durchgeführt wird, und daß des weiteren die Wirksamkeit des Kontakts nicht an das Vorhandensein bestimmter Mindestmengen von Alkali geknüpft ist.

Die für die Versuchsserien erforderlichen Kontakte wurden in folgender Weise hergestellt:

367 ccm CoSO_4 Lösung	=	25 g Co
17,6 ccm $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ Lösung	=	2,5 g MgO
6,7 ccm $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ Lösung	=	1,25 g ThO_2

wurden mit 111 ccm H_2O verdünnt und zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 75 g K_2CO_3 in 750 ccm H_2O zum Kochen gebracht. Unter lebhaftem Rühren wurde die kochende

Co-Mg-Th-Lösung in die Pottaschelösung einlaufen gelassen und 50 g Kieselgur dazugegeben. Der Carbonatbrei wurde abgenutscht und der Filterkuchen verschieden weiterbehandelt.

- 1.) Der Kuchen wurde normal mit 3 l heißem Wasser in 6 Portionen zu 500 ccm ausgewaschen und dann getrocknet.
- 2.) Nach dem Auswaschen wurde durch Zugabe von 0,2 g K_2CO_3 in 20 ccm H_2O und Stehenlassen unter Aufsaugen imprägniert.
- 3.) Die Waschung erfolgt mit 1 l H_2O , 1 l 1/20-n K_2CO_3 -Lösung und nochmals mit 1 l H_2O .

Die nach dem Trocknen bei 105° erhaltenen Kontakte wurden in der üblichen Weise auf Aktivität geprüft. Hierbei wurde nach einer zweistündigen Reduktion der Kontakte bei 400° eine Betriebstemperatur von 185° sowie ein Synthesegas mit 21 bis 22 % Inerten angewandt. Im Mittel von 1000 Stunden wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Kontraktion:	Oel:	Flüssige Produkte:	Kaliumgehalt der Kontakte, bezogen auf Co:	
1.)	42 %	29 ccm	63 ccm	0,12 %
2.)	36 %	35 ccm	62 ccm	0,16 %
3.)	66 %	68 ccm	116 ccm	0,088 %

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Kobalt und/oder Nickel enthaltenden Kohlenoxydhydrierungskontakten unter Fällung der katalytisch wirksamen Metalle aus ihren Sulfatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise mit löslichen Carbonaten gefällten katalytisch wirksamen Metallverbindungen einer aktivierenden Waschung mit Lösungen von Alkalihydroxyden bzw. -carbonaten von einer wesentlich geringeren Konzentration als der der Fällungslösungen, die höchstens die Hälfte der Konzentration der Fällungslösung, vornehmlich jedoch 1/10-n und weniger, beträgt, unterzogen werden, wobei der aktivierenden Waschung eine Waschung mit Wasser vorausgehen kann.