

7813
Oberhausen-Holtten, den 21. Juni 1943

Verfahren zur Herauslösung von Chrom aus
technisch anfallenden Produkten

In der Technik finden im steigenden Maße chromhaltige Produkte, beispielsweise in Form von Kontakten, für die Aromatisierung, Dehydrierung und Hydrierung von Kohlenwasserstoffen Verwendung. Nach einer bestimmten Benutzungsdauer müssen die Kontakte zwecks Wiedergewinnung des in ihnen enthaltenen Chroms aufgearbeitet werden. Die Rückgewinnung wird zweckmäßig derart vorgenommen, daß zunächst zur Herauslösung der Hauptmenge des in dem gebrauchten Kontakt enthaltenen Aluminiumoxyds ein Druckaufschluß mit konzentrierter Alkalilauge bei Temperaturen um 200° erfolgt. Es hinterbleibt ein Chromoxyd, in dem als wesentliche Verunreinigungen vornehmlich Eisen, Aluminium, Kieselsäure und Alkali enthalten sind. Es ist hierbei an sich überraschend, daß schon durch die für den Bauxitaufschluß bekannte Druckkochung die glatte Lösung des sowohl bei der Darstellung wie beim Gebrauch lange Zeit bei Dunkelrotglut getemperten Aluminiumoxyds bewirkt wird. Hierdurch erreicht man, daß das Aluminiumoxyd nach dem Abfiltrieren des ungelösten Chromoxyds in einer Form vorliegt, die es gestattet, beispielsweise durch einfaches Einleiten von CO_2 bei Temperaturen von ca. 28° ein hochaktives Aluminiumoxyd wieder zu gewinnen.

Da das Chrom in dem Rückstand von der alkalischen Druckkochung in dreiwertiger Form vorliegt und in dieser weiterverwandelt werden soll, kommt der bekannte alkalische, oxydative Aufschluß für die Gewinnung des Chroms aus technisch anfallenden Produkten nicht in Betracht. Man ist also für eine rationelle Durchführung technisch auf einen Säureaufschluß des Vorprodukts angewiesen. Für den Aufschluß kommt technisch vornehmlich Schwefelsäure in Frage, da das Cr_2O_3 von Salzsäure praktisch nicht angegriffen wird und Salpetersäure eine weitgehende Oxydation von drei- zu sechs-wertigem Chrom bewirkt, die wieder rückgängig gemacht werden müßte.

Es zeigte sich nun, daß bei Behandlung von technisch anfallenden chromhaltigen Produkten, insbesondere von Chromoxydrückständen von alkalischen Aufschlüssen der vorbeschriebenen Art, mit 25 - 75 %-iger Schwefelsäure die Auflösung des Chromoxyds nur eine außerordentlich langsame und unvollständige ist. Es verbleiben bei dreistündiger Einwirkung von 37 %-iger Schwefelsäure bei 100° von einem Produkt mit insgesamt 68 % Cr_2O_3 noch 57 %, während eine gleich lange Behandlung mit 60 %-iger Säure immer noch 26,5 % des Oxyds im Rückstand beläßt. Nach diesen Ergebnissen erscheint die technische Anwendung des Auflöserns des Chromoxyds in Schwefelsäure mit großen Schwierigkeiten verknüpft.

Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, daß es sehr wohl möglich ist, die Auflösung des Chromoxyds mit Schwefelsäure so zu beschleunigen, daß sie technisch anwendbar gemacht wird. Dies wird dadurch erreicht, daß man das Chromoxyd durch kurzzeitiges Erhitzen auf erhöhte Temperatur in eine genügend trockene Form bringt. Ausreichend ist zum Beispiel ein Erhitzen auf 200° für 90 Min., oder auf 250° für 60 Min., oder auf 350° für 30 Min.

Besonders überraschend ist es, daß die Wirkung des Verfahrens erhalten wird, wenn die auf das getrocknete Produkt einwirkende Schwefelsäure in gleicher Menge und Konzentration zur Anwendung

gelangt, die bei Einwirkung auf das feuchte Produkt, errechnet aus Wassergehalt und zugesetzter Schwefelsäure, ein durchaus unbefriedigendes Ergebnis zeigt. Als besonderer Vorteil ist anzusprechen, daß bei der Säurebehandlung etwa vorhandene Kieselsäure zu über 90 - 99 % in einer leicht filtrierbaren Form im Rückstand verbleibt. Für die Aufarbeitung von chromhaltigen Kontakten für die Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen kommt dieser Tatsache große Bedeutung zu, da sie die Herabsetzung der Kieselsäure im aufgearbeiteten Kontakt auf einen Betrag ermöglicht, der nicht mehr schädlich zu wirken vermag.

Das geschilderte Verhalten des Chromoxyds in technisch anfallenden Produkten, in vorerhitztem Zustande eine wesentliche Beschleunigung und Erhöhung der Löslichkeit in Schwefelsäure zu zeigen, steht im direkten Gegensatz zu allen bisherigen Erfahrungen, wonach im allgemeinen Oxyde um so unlöslicher werden, je länger sie einer Erhitzung ausgesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat seine besondere Eignung bei Anwendung auf Wiedergewinnung von Chromoxyd aus Rückständen erwiesen, die beim alkalischen Druckkochungsaufschluß von im wesentlichen Chromoxyd und Aluminiumoxyd enthaltenen Kontakten anfallen. Eine Störung der Aufarbeitung auf reines Chromoxyd ist durch Anwesenheit von Aluminiumoxyd hierbei nicht gegeben, weil es überraschenderweise gelingt, das im gebrauchten Kontakt enthaltene Aluminiumoxyd praktisch vollständig mittels alkalischer Druckkochung herauszulösen, obgleich es für lange Zeit Temperaturen der Dunkelrotglut ausgesetzt war.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielten Fortschritte mögen durch die nachfolgenden Beispiele erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1.

Das zur Aufarbeitung auf Chrom bestimmte Produkt war in folgender Weise hergestellt und verwandt worden.

800 g Al_2O_3 werden aus einer Aluminatlösung, die auf NaOH bezogen 5 %ig ist und auf die Verbindung $NaAlO_2$ bezogen, 80 % NaOH im Überschuß enthält, bei ca. 30° innerhalb 2²Std. durch Einleiten von CO_2 gefällt, worauf unmittelbar filtriert und bis auf einen Alkaligehalt von 1,3 % Na_2O bezogen auf Al_2O_3 , heiß ausgewaschen wird. Das feuchte Aluminiumhydroxyd wird vorgetrocknet und bei 700° 90 Min. kalziniert. Hierzu werden 1000 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, gegebenenfalls wenig Wasser und etwa 200 g Kontaktstaub gegeben, das Ganze einige Zeit im Knetter gemischt und anschließend in einer Presse geformt. Nach vierstündigem Vortrocknen bei ca. 200° wird der Kontakt 20 Min. bei 600° kalziniert, worauf er nach dem Abkühlen gebrochen und gesiebt wird. Ein derart hergestellter Kontakt wird nach längerer Reaktionszeit, die beispielsweise mehr als 1000 Std. beträgt, zwecks Herausnahme des Aluminiumoxyds in einem Autoklaven mit der doppelten Gewichtsmenge NaOH in 30 %-iger Lösung bei ca. 200° und 15 at vier Stunden lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wird heiß filtriert und das zurückbleibende Cr_2O_3 mehrmals mit Wasser waschen.

1000 g eines solchen Cr_2O_3 -Rückstandes mit ca. 50 Gew. % Wasser und 68 Gew. % Cr_2O_3 bezogen auf Trockenrückstand wurde mit Schwefelsäure in solcher Menge versetzt, daß eine 37 %-ige Säure entstand. Nach dreistündigem Kochen wurde filtriert. Es hinterblieb ein Rückstand, der 57 % Cr_2O_3 auf Trockengewicht bezogen enthielt.

Wurde das gleiche Material 90 Min. bei 200° vorgetrocknet und anschließend mit der gleichen Menge 37 %-iger Schwefelsäure nur 1 Std. erhitzt, so enthielt der Rückstand nunmehr 13 % Cr_2O_3 bezogen auf Trockenrückstand.

Ausführungsbeispiel 2.

Bei Behandlung von 1000 g chromhaltigen Rückstandes von der vorgenannten Zusammensetzung mit der gleichen Menge Schwefelsäure, jedoch in einer Konzentration von 60 %, verblieben im nicht getrockneten Material nach dreistündigem Erhitzen 26,5 % Cr_2O_3 .

Dasselbe Material, 2 Std. auf 200° erhitzt, ergab bei der Behandlung mit der gleichen Menge Schwefelsäure von derselben Konzentration ein Produkt, das nur noch 6,1 % Cr_2O_3 enthielt. Nach einstündigem Erhitzen auf 300° betrug der Chromoxydgehalt nach der Säurebehandlung 4,0 %.

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur schnelleren und vollständigeren Herauslösung von Chromoxyd aus chromhaltigen, technisch anfallenden Produkten, besonders aus Rückständen, die beim alkalischen Druckkochungsaufschluß von im wesentlichen Chromoxyd und Aluminiumoxyd enthaltenen Kontakten entstehen, mit Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt vor der Säurebehandlung durch Erhitzen auf erhöhte Temperaturen, vornehmlich von ungefähr $200 - 350^\circ$, von seinem Wassergehalt befreit wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT