

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM

14. JULI 1942

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 722 553

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 1.03

B 186476 IV d/12 0

1884

✱ Dr. Otto Klein und Dr. Karl Meyer in Schwarzheide über Ruhland, Lausitz, ✱  
sind als Erfinder genannt worden.

Braunkohle-Benzin AG. in Berlin

Verfahren zur Aufarbeitung von verbrauchten Kontakten für die Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Deutschen Reich vom 22. März 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 28. Mai 1942

Die zur Kohlenoxydhydrierung zwecks Herstellung von Kohlenwasserstoffen benutzten Katalysatoren, die im wesentlichen aus auf Kieselgur niedergeschlagenen Kobalt und Thoriumoxyd bzw. Kobalt, Thorium- und Magnesiumoxyd bestehen, verlieren nach längerer Benutzung ihre Wirksamkeit und müssen regeneriert werden.

Diese Regeneration erfolgt meist durch Behandeln der ausgebrauchten Kontakte mit Salpetersäure in der Wärme, wodurch Kobalt und Thorium sowie Eisen und Calcium, die im Kontakt bzw. in der Kieselgur enthalten sind, als Nitrate in Lösung gehen. Aus der Nitratlösung werden Thorium und Eisen zusammen mit Soda als Hydroxyde ausgefällt und durch ein umständliches Umfällungsverfahren voneinander getrennt, während das Filtrat von der Thoriumeisenfällung ebenfalls auf recht umständliche Weise vom Calcium befreit wird.

Es wurde nun gefunden, daß die Regeneration ausgebrauchter Co-ThO<sub>2</sub>-Kieselgur- und Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-Kieselgurkontakte für die Kohlenoxydhydrierung sich wesentlich ein-

facher und mit erheblich geringerem Verbrauch an teureren Chemikalien bewerkstelligen läßt, wenn der Kontakt mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt und aus der erhaltenen Lösung der Sulfate von Thorium, Kobalt und Eisen das Thorium durch Zusatz von Kaliumsulfat als Thoriumkaliumdoppelsulfat ausgefällt wird. Dabei bleibt das Eisen zusammen mit dem Kobalt in Lösung und kann von diesem durch Abstumpfen der sauren Lösung getrennt werden, wobei es als Hydroxyd ausfällt. Bei dieser Art der Aufarbeitung bleibt der weitaus größte Teil des Calciums in der Kieselgur als Sulfat zurück. Die geringen in Lösung gegangenen Mengen stören bei der Weiterverarbeitung nicht. Das aus der Aufschlußlösung ausgefallte Kaliumthoriumdoppelsulfat kann mit Soda zu Thoriumhydrokarbonat umgesetzt werden, welches nach Auflösung in Salpetersäure zur Neuerstellung von Kontakten Verwendung findet.

Aus der vom Eisen befreiten Kobaltsulfatlösung wird durch Sodazusatz reines Kobaltkarbonat gefällt, das durch Auflösen in Sal-

petersäure das für die Kontaktherstellung benötigte Kobaltnitrat liefert.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, unwirksam gewordene Hydrierkatalysatoren 5 zwecks Wiederbelebung mit Schwefelsäure zu behandeln. Dabei wurde der Kontakt jedoch mit einer zur Auflösung des Nickels unzureichenden Menge Schwefelsäure behandelt und das in Lösung Gegangene durch 10 Alkalien wieder ausgefällt, ohne daß dabei die Lösung von dem durch die Säure nicht aufgelösten abgetrennt oder irgendwelchen Reinigungsbehandlungen unterworfen worden war. Bei dem vorliegenden Verfahren soll 15 die Säure im Gegensatz zu dem Bekannten aus dem verbrauchten Kontakt alles noch Verwertbare herauslösen, und die in Lösung gegangenen Bestandteile sollen voneinander getrennt werden.

#### Ausführungsbeispiel

500 g ausgebrauchte Kontaktmasse, aus der das Paraffin mit Hilfe von Lösungsmitteln extrahiert worden war und welche etwa 150 g 25 Kobalt und 23 g  $\text{ThO}_2$  enthielten, wurden in verdünnter Schwefelsäure unter Erhitzen auf etwa  $100^\circ$  aufgelöst. Es wurden  $200 \text{ cm}^3$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (spez. Gewicht 1,84) angewandt; die Schwefelsäure wurde mit Wasser 30 im Gewichtsverhältnis 1:5 verdünnt. Die nach 4stündigem Erhitzen unter mehrmaligem erneuten Wasserzusatz erhaltene Kobalt-Thorium-Sulfatlösung hatte einen Gehalt von 70 g Co/l und 10,6 g  $\text{ThO}_2$ /l. 500  $\text{cm}^3$  der 35 so erhaltenen Rohsulfatlösung mit etwa 70 g Co und 10,6 g  $\text{ThO}_2$ /l wurden mit 70 g wasserhaltigem Natriumsulfat und 28 g Kaliumchlorid oder der äquivalenten Menge Kaliumsulfat versetzt. Nach 6 Stunden war 40 das gesamte Thorium als Doppelsulfat ausgefallen.

Das Doppelsulfat wurde mit Sodalösung zersetzt, wobei reines Thoriumkarbonat erhalten wurde. Falls dem Kaliumthoriumdoppelsulfat Kaliumkobaltdoppelsulfat beigemischt 45 ist, wie es nach längerem Stehen der mit Kaliumsulfat versetzten Rohsulfatlösung vorkommen kann, empfiehlt es sich, den Doppelsulfatniederschlag mit einem Überschuß von 50 Soda zu behandeln, wobei Thorium als Doppelkarbonat in Lösung geht, während Kobalt als reines Karbonat unlöslich zurückbleibt. Aus der Thoriumdoppelkarbonat-

lösung kann unlösliches Thoriumkarbonat durch Säurezusatz gefällt werden. 55

Die Mutterlauge von der Kaliumthoriumdoppelsulfatfällung wird mit Alkalikarbonatlösung auf einen  $\text{pH}$ -Wert von 5,8 eingestellt, wobei das Eisen als Hydroxyd frei von Kobalt gefällt wird. Die eisenfreie Kobaltlösung wird mit überschüssiger Soda gefällt und so reines Kobaltkarbonat gewonnen. 50

Falls der verarbeitete Kontakt größere Mengen organischer Substanz enthält oder das Eisen in der Sulfatlösung vorwiegend 55 in zweiwertiger Form vorliegt, kann es vorkommen, daß die quantitative Abtrennung des Eisens vom Kobalt auf dem beschriebenen Wege nicht gelingt, da das Eisen teilweise in Lösung gehalten wird. In diesem Falle empfiehlt es sich, Eisen und Kobalt gemeinsam mit Soda zu fällen, die Fällung in Salpetersäure zu lösen und aus dieser Lösung das Eisen durch Einstellen des  $\text{pH}$ -wertes auf etwa 5,8 auszufällen, was nunmehr quantitativ gelingt. Die vom Eisenniederschlag befreite Kobaltlösung kann ohne weiteres für die Herstellung neuen Kontaktes benutzt werden. 70 75 80

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Aufarbeitung von verbrauchten, Kobalt und Thoriumoxyd und gegebenenfalls auch Magnesiumoxyd enthaltenden Kontakten für die Kohlenoxydhydrierung durch Auflösen in Säuren in der Wärme und Trennung der gelösten Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß der verbrauchte Kontakt mit Schwefelsäure 90 behandelt, aus der vom Ungelösten befreiten Lösung Thorium durch Zusatz von Kaliumsulfat als Thoriumkaliumdoppelsulfat gefällt wird und aus der thoriumfreien Lösung durch Zusatz von Alkalikarbonat zunächst das Eisen als Hydroxyd und dann das Kobalt als Karbonat gefällt wird. 95

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 100 aus der thoriumfreien Lösung Eisen und Kobalt gemeinsam mit Alkalikarbonat gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Eisen durch Einstellen des  $\text{pH}$ -wertes auf etwa 105 5,8 ausgefällt wird.