

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
9. DEZEMBER 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 729059

KLASSE 12m GRUPPE 9

R 102874 IVb/12m

274

* Dr. Karl Büchner in Duisburg-Hamborn *

ist als Erfinder genannt worden.

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holtcn

Verfahren zur Wiedergewinnung von Thorium aus verbrauchten Katalysatoren
der Kohlenoxyd-Hydrierung

Patentiert im Deutschen Reich vom 2. Juli 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 12. November 1942

Bei der Aufarbeitung ausgebrauchter Kohlenoxyd-Hydrierkatalysatoren, die neben Kobalt oder Nickel noch Thorium enthalten, wirken die zum Lösen benutzten Säuren auf die als Trägersubstanz dienende Kieselgur ein, und es fallen Lösungen an, die neben den eigentlichen Kontaktmetallen noch Eisen und Aluminium enthalten. Bei dem außerordentlichen Mangel an Thorium ist eine Wiedergewinnung dieses Metalls einerseits unerlässlich, andererseits aber würde man nur minderwertige Kobalt- oder Nickelkatalysatoren erhalten, wenn Eisen und Aluminium in dieselben hineingelangen. Das Thorium muß deshalb in eisen- und aluminiumfreier Form aus den ausgebrauchten Katalysatoren zurückgewonnen werden.

Die Kontaktaufarbeitung beginnt in an sich bekannter Weise mit einer Auflösung in Salpetersäure. Aus der entstehenden Nitratlösung werden mit Hilfe von Soda die entsprechenden Carbonate gefällt. Bei Zugabe

der ersten Anteile Sodalösung entsteht ein Eisen-Thorium-Schlamm (Vorfällschlamm), der auf ein Teil Thorium beispielsweise drei Teile Eisen enthält. Wird dieser Vorfällschlamm mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht eine stark eisenhaltige Thoriiumsulfatlösung, die zur Herstellung brauchbarer Kohlenoxyd-Hydrierkatalysatoren nicht geeignet ist.

Es wurde nun gefunden, daß sich das gelöste Thorium in völlig eisenfreier und katalysatortechnisch hervorragend wirksamer Form zurückgewinnen läßt, wenn es in an sich bekannter Weise durch Zugabe von Kaliumsulfat als Thoriumkaliumsulfat ausgefällt wird. Nach Abtrennung und Auswaschung führt man das Doppelsalz durch Behandlung mit konzentrierter Sodalösung in Thoriumhydrocarbonat über. Durch Auflösung dieses Thoriumhydrocarbonats in Salpetersäure ergeben sich Lösungen, die völlig eisenfrei sind und ohne weitere Reinigung zur Herstellung neuer Kohlenoxyd-Hydrierkatalysatoren dienen können.

Die beim Auswaschen des Thoriumhydrocarbonates entstehenden Lösungen kehren in den Verfahrensgang zurück.

Infolge der erfindungsgemäß unter Verwendung von Kalisalzen erfolgenden Aufarbeitung thoriumhaltiger Kontakte ergeben sich neue Katalysatoren, die spurenweise Kalium enthalten, das in dieser Form eine besonders vorteilhafte Aktivierung des regenerierten Kontaktes bewirkt.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Es wurden 360 kg feuchter Vorfällschlamm, die in Form von Carbonaten und anderen Oxydverbindungen etwa 50 kg Thoriumoxyd (ThO_2) enthielten, in 720 l kalte, 17,5%ige Schwefelsäure eingetragen (1,125 = vierfach normal) und unter Rühren gelöst. Alsdann trug man in die Lösung 150 kg Kaliumsulfat und 100 kg Natriumsulfat ein und rührte weitere 90 Minuten. Hierbei schied sich das Thorium-Kaliumsulfat-Doppelsalz aus. Es wurde von der Eisenmutterlauge abgetrennt und mit einer kaltgesättigten Kaliumsulfatlösung so lange ausgedeckt, bis die abfließende Decklauge Eisen nur noch spurenweise enthielt. Das praktisch eisenfreie Doppelsalz wurde darauf mit wenig Wasser angerührt und auf annähernd 90° erwärmt. Unter Umrühren fügte man sodann so viel konzentrierte Sodalösung (etwa $200 \text{ Na}_2\text{CO}_3/\text{l}$) hinzu, daß

der pH -Wert bei 7,5 bis 8,0 stehenblieb und eine Fällung von Thoriumhydrocarbonat entstand. Hierzu waren ungefähr 60 kg Soda erforderlich. Das abfiltrierte Hydrocarbonat diente zur Herstellung von neuen Katalysator-mengen.

Ausführungsbeispiel 2

Man trug 360 kg feuchten Vorfällungs-schlamm, der 50 kg Thoriumoxyd (ThO_2) entsprach, in eine Mischung von 410 l Soda-umfällauge, 170 l schwachsaure Decklauge und 160 l konzentrierter Schwefelsäure ein. Man setzte außerdem 20 kg Kaliumsulfat hinzu. Nach einer Rührdauer von 90 Minuten wurde das ausgefallene Thorium-Kalium-Doppelsalz abgetrennt und, wie im Beispiel 1 angegeben, weiterverarbeitet.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Wiedergewinnung von Thorium aus verbrauchten Katalysatoren der Kohlenoxyd-Hydrierung unter Benutzung der aus denselben durch Fällung erhaltenen Eisen-Thorium-Schlämme, dadurch gekennzeichnet, daß aus der schwefelsauren Lösung des Eisen und Thorium enthaltenden Gemisches durch Zugabe von Kaliumsulfat Thoriumkaliumsulfat ausgefällt wird, das nach Abtrennung und Auswaschung durch Kochen mit konzentrierter Sodalösung in Thoriumhydrocarbonat übergeführt wird.