

1978-10  
305.05

Untersuchung zur Analyse und zur Aufarbeitung von Benzinkontakten.  
(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

Die Kontakte für die Synthese von Benzin nach F. Fischer und H. 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 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 Kontaktlösung durch Analyse notwendig. In Frage 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 besonderem Reinheitsgrad 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 Abbrauchen der grossen Ammonsalzmengen umständlich ist.

b) Nach dem Bariumcarbonatgang wird die mit Natriumcarbonat neutralisierte Lösung der 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 okkudiertes Barium zu hohe Eisenwerte erhält. Zur Regenerierung 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 salpetersäurer (beinahe neutraler) Lösung der Metalle wurde das Thorium (nur diese 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 Regenerierung der Kontakte musste eine andere Methode erprobt werden. Die alleinige Extraktion des Paraffins gibt einen 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 entretende 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 Wasserstoffionenkonzentration, 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, die Curcumapapier keine saure Reaktion mehr zeigt. 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 Wasserstoffbestimmungsapparat 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 enthaltende 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 warmem, schwach-saurem Wasser gründlich nachgewaschen. Sämtliche Metalle sind in Filtrat. Das Paraffin wird von der Kieselgur durch Extraktion mit Benzol (im Soxhlet) getrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden die letzten Benzolreste im Vakuum bei 100° entfernt. Das Paraffin wird durch Behandlung mit Tonsil rein weiss. Der Schmelzpunkt des rohen Paraffins liegt um 60°. 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 Wasserstoff-superoxydlösung. Dann wird unter Umrühren auf etwa 55° erwärmt. Die Temperatur ist niedriger, als allgemein in der Literatur<sup>+</sup> angegeben wird, da die vorhandenen Metalle den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds katalytisch beschleunigen dürften. Wird die Temperatur erhöht, dann geht das Thorium wieder z.T. in Lösung. Man prüft zur Vorsicht im Filtrat noch einmal mit Wasserstoffsuperoxyd auf Thorium. Der voluminöse Niederschlag wird filtriert mit heissen ammonitrathaltigen Wasser gewaschen, im Platintiegel verascht und als  $\text{ThO}_2$  gewogen.

Es wurde eine Lösung hergestellt aus technischem Kobaltmetall, Thoriumnitrat und Kupfernitrat. Die Einwaage betrug je Liter Lösung 10 g Kobalt, 3,66 g Thoriumnitrat und 0,76 Kupfernitrat. Erhalten wurde nach der obigen

Methode bei drei Bestimmungen je 100 ccm Lösung 0,1410 g bzw. 0,1475 g bzw. 0,1480 g Thorium.

b) Der Bariumcarbonatgang.

Nach bekannter Art<sup>++</sup> wird die mit Natriumcarbonat nahezu neutralisierte Lösung der Niträte in der Kälte in einem Erlsammeyerkolben 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 der Fällung des Bariums mit Schwefelsäure und Überführung der Niträte in Sulfate durch Abrauchen elektrolytisch bestimmt, das Kupfer in schwefelsaurer, das Kobalt in stark ammoniakalischer Lösung. (Elektrolyse des Kobalts bei 1 Amp und 3 Volt in ammoniakalischer Lösung, die frei von Nitraten ist und der etwas Ammonsulfat und Hydrazinsulfat zugesetzt wird.) Die Niederschlag von Thorium und Eisen wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Bariumsulfat abfiltriert das Thorium wie oben mit Wasserstoffsperoxyd gefällt, das 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 Kontaktes ergaben je 100 ccm folgenden Wert:

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 Natriumacetatgang.

Das Thorium wird zuerst, wie oben beschrieben wurde, mit

<sup>+</sup> Treadwell, Quantitative Analyse 1927, S. 437

<sup>++</sup> Treadwell, Quantitative Analyse 1927, S. 125.

Wasserstoffsperoxyd gefällt, 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 Kobalt-Kontaktes ergab nach dem Natriumacetatgang 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 lassen. Von Zeit zu Zeit wird die Wasserstoffionenkonzentration gemessen. Die hierzu nötige Flüssigkeitsmenge wird nach der Messung 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	" " " "	" " "
5,04	" " wenig Th	" " "
4,782	" " " "	" " x "
3,665	" " " "	" " "
2,616	" " " "	" " "
1,767	kein Fe, Hauptmenge Th	Fe und geringe Mengen Th
1,452	" 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, das ein einmald gebildeter Niederschlag nur schwer wieder in Lösung geht. Aus dem gleichen Grunde muss man auch mit möglichst verdünnter Natriumcarbonatlösung und unter ständigem Schütteln bzw. Rühren arbeiten.

Die von Eisen befreite Lösung, welche die übrigen Kontaktmetalle in 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 abgeschieden werden kann.

Mülheim-Ruhr, im Oktober 1934.