

Verfahren zur Entkalkung von gebrannter Magnesia

Zur Herstellung von Kontakten, die bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung Verwendung finden, ist eine Magnesia erforderlich, die praktisch kein Kalziumoxyd oder entsprechende andere Kalkverbindungen enthält. Derartige Magnesia-Marken sind jedoch schwer erhältlich, weil natürliche Magnesiumminerale stets Spuren von Kalkverbindungen aufweisen. Zur Gewinnung eines reinen Magnesiumoxydes muss das beispielsweise aus Magnesit erbrannte Material nachträglich von den vorhandenen Kalziumverbindungen, im wesentlichen also vom Kalziumoxyd befreit werden. Hierzu hat man beispielsweise eine Behandlung mit Chlormagnesiumlösung vorgeschlagen, welche die Kalkverbindungen als Chlorkalzium in Lösung bringt, sodass sie durch Auswaschung entfernt werden können.

Es wurde gefunden, dass man in den Fällen, wo das Magnesiumoxyd als Kontaktträger Verwendung finden soll, die vorhandenen Kalkverbindungen besonders vorteilhaft mit einer Magnesiumnitratlösung entfernen kann. Unter diesen Umständen wird das vorhandene  $\text{CaO}$  in Kalziumnitrat übergeführt und aus der Masse herausgelöst. Neben Kalziumoxyd noch vorliegende Kalziumsilikate werden teilweise ebenfalls entfernt, sodass sich ein besonders guter Reinigungseffekt ergibt. Besonders vorteilhaft aber ist es, dass bei der Behandlung mit Magnesiumnitrat keine Chlor-Ionen in den Herstellungsgang hineinkommen, welche ihrerseits die Kontaktaktivität schädigen. Bei der Herstellung Magnesia enthaltender Kontakte verwendet man an sich Magnesiumnitrat, sodass durch die erfindungsgemäße Reinigung der Rohmagnesia keine Störungen hinsichtlich der Kontaktzusammensetzung auftreten können.

Zur Durchführung des Verfahrens wird die zu behandelnde kalkhaltige Magnesia zunächst längere Zeit mit kaltem Wasser, zweckmässig mit Kondenswasser aufgeschlämmt (hydratisiert), wobei eine Temperatur von  $70^{\circ}\text{C}$ , zweckmässig eine solche von  $40^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten wird. Arbeitet man bei Temperaturen,

die oberhalb von  $70^{\circ}\text{C}$  liegen, so ist kein ausreichender Reinigungseffekt erreichbar.

In die genügend lange Zeit bewegte Aufschlämmung bringt man sodann eine berechnete Menge Magnesiumnitrat ein, zweckmässig in Form einer konzentrierten Magnesiumnitratlösung, welche pro Liter 80 g  $\text{MgO}$ , d.h. annähernd 300 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  enthält. Die Mengenverhältnisse werden derart eingestellt, dass auf 1 Mol  $\text{CaO}$ , das zu entfernen ist, annähernd 1,1 - 1,2 Mol  $\text{MgO}$  zur Anwendung kommen. Die nach Zusatz des Magnesiumnitrates noch längere Zeit gerührte Suspension durchläuft schliesslich eine Filterpresse, in der man den abgetrennten  $\text{MgO}$ -Niederschlag gründlich auswäscht. Hierbei ergibt sich eine Magnesia mit wesentlich vermindertem Kalkgehalt.

Man kann das erforderliche Magnesiumnitrat auch durch Verwendung von freier Salpetersäure unmittelbar erzeugen. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass die auftretende Neutralisationswärme keine örtlichen Überhitzungen verursacht, welche einen Erfolg des Verfahrens verhindern. Zweckmässig arbeitet man derart, dass die benutzte Salpetersäure vorher mit kaltem Wasser stark verdünnt wird, worauf die hierbei entstehende Säurelösung der zu reinigenden Rohmagnesia-Aufschlämmung zugesetzt wird.

Weitere Einzelheiten sind dem nachstehenden Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

#### Ausführungsbeispiel:

Es wurden 100 kg Rohmagnesia, welche 3 %  $\text{CaO}$  enthielten, mit 600 Liter Kondenswasser bei  $20^{\circ}\text{C}$  aufgeschlämmt und annähernd 30 Minuten lang intensiv gerührt. Danach setzte man für die in der Aufschlämmung insgesamt vorhandenen 3 kg  $\text{CaO}$  in Form von kalter Magnesiumnitratlösung (300 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ /Liter), 2,1 bis 3,0 kg  $\text{MgO}$ , d.h. ca. 26 - 37 Liter Magnesiumnitratlösung hinzu. Die gesamte Mischung wurde weitere 48 Stunden lang bei  $20^{\circ}\text{C}$  intensiv gerührt. Darauf wurden zur Verdünnung 400 Liter kaltes Kondenswasser hinzugefügt, worauf die Gesamtmischung eine Filterpresse durchlief. Der hier abgetrennte Magnesiumoxyd-Niederschlag wurde anschliessend sorgfältig ausgewaschen. Die Aus-

waschung erfolgte mit kaltem Wasser. Sie hätte aber auch mit heissem Wasser durchgeführt werden können, während das Aufschlüssen der zur Behandlung kommenden Rohmagnesia nur mit kaltem Wasser durchgeführt werden darf.

Das in der Filterpresse abgeschiedene und ausgewaschene Magnesiumoxyd enthält nach der Behandlung statt der anfangs vorhandenen 3 % CaO nur noch annähernd 0,8 % CaO und stellt eine sehr hochwertige Magnesia dar, die bei der Kontaktherstellung Anwendung finden kann.

#### Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Entkalkung von gebrannter Magnesia, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die kalkhaltige Magnesia vorher längere Zeit mit kaltem Wasser, insbesondere mit kaltem Kondenswasser aufgeschlämmt und unterhalb von 70°C, zweckmässig unterhalb von 40°C mit Magnesiumnitrat-Lösung behandelt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das erforderliche Magnesiumnitrat durch freie Salpetersäure erzeugt wird, mit der die zu behandelnde Magnesia-Aufschlämmung unter möglichst schneller Abführung der entstehenden Wärme versetzt wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man auf 1 kg Kalziumoxyd, die in der zu reinigenden Rohmagnesia vorhanden sind, annähernd 0,7 - 1 kg MgO in Form von Magnesiumnitrat zur Anwendung bringt.