

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
24. FEBRUAR 1942

2816

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 717 693

KLASSE 12o GRUPPE 103

R 100354 IVd/12 o

* Dr. Otto Roelen in Oberhausen-Holtens
und Franz Hanisch in Duisburg-Hamborn *

sind als Erfinder genannt worden.

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holtens

Verfahren zum Aufarbeiten ausgebrauchter Kobaltkatalysatoren

Patentiert im Deutschen Reich vom 26. September 1937 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 5. Februar 1942

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Obgleich die zur Benzinsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen benutzten Katalysatoren, die man durch Ausfällung katalytisch wirksamer Metalle, wie z. B. Kobalt, in Gegenwart von Kieselgur herstellt, eine recht lange Lebensdauer besitzen, nehmen sie im Verlauf der Synthese doch schließlich größere Mengen schwer flüchtiger organischer Substanzen auf, welche ihre Wirksamkeit allmählich verringern. Es ist daher von Zeit zu Zeit eine Neuherstellung dieser Katalysatoren durch Wiederauflösen in Säuren und Ausfällen der katalytisch wirksamen Bestandteile erforderlich. Verwendet man hierzu konzentrierte Salpetersäure, um möglichst hochprozentige Kobaltlösungen zu erhalten, so zeigt sich der Übelstand, daß die Kobaltlösung die Kieselgur in derart feiner

Suspension enthält, daß ihre Abtrennung nur unter besonderen Schwierigkeiten möglich ist. Auch die Anwendung einer etwa 20%igen Säure, die man nach bekannten Vorschlägen für die Konzentration der zu fällenden Salze hier hätte in Erwägung ziehen können, beseitigt diesen Nachteil nicht befriedigend.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß beim Arbeiten mit einer verdünnten, nicht mehr als 5% freie Salpetersäure enthaltenden Säure die im Katalysator enthaltenen Kieselgur sich innerhalb kurzer Zeit absetzt und leicht von der Kobaltlösung abgetrennt werden kann. Als besonders zweckmäßig hat sich die Anwendung einer etwa 3- bis 5%igen Salpetersäure erwiesen.

Besonders vorteilhaft ist es, eine Säurelösung zu verwenden, die gleichzeitig beträcht-

Hohe Mengen Kobaltnitrat enthält. Eine solche Löselaugel erhält man z. B. dadurch, daß einer konzentrierten Kobaltnitratlösung die erforderliche Menge Salpetersäure zugesetzt wird. 5 Hierbei darf die zur Auflösung der gesamten Kobaltmenge benötigte Salpetersäure der Löselaugel während des Auflösungsprozesses fortlaufend oder stufenweise in Form von konzentrierter Salpetersäure stets nur in 10 solchen Teilmengen zugeführt werden, daß der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure in den Grenzen von etwa 3 bis 5% bleibt.

Die Auflösung der Katalysatoren erfolgt zweckmäßig bei 70 bis 90°, mindestens aber 15 bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes der in der Katalysatorinasse enthaltenen Paraffine liegt. Durch leichtes Rühren wird der Lösevorgang begünstigt, während zu starkes Rühren nachteilig ist. 20 Die Lösung kann von der Kieselgur durch Dekantieren oder Filtrieren leicht abgetrennt werden. Das Paraffin scheidet sich nach dem Abkühlen in Form eines festen Paraffinkuchens aus der Lösung ab. An Hand des 25 nachfolgenden Ausführungsbeispiels möge das Verfahren genauer erläutert werden.

Von einem ausgebrauchten Kobaltkatalysator, der aus 55% Paraffin, 15% Kobalt, 30 2% Thoriumoxyd, 27% Kieselgur und 1% Feuchtigkeit bestand, wurden 6,9 kg, entsprechend 1,0 kg Kobaltmetall, in 100 l einer Kobaltnitratlösung eingetragen, die im Liter 68 g Kobalt und 50 g freie Salpetersäure enthält. Im Verlauf von 20 Minuten wurden der 35 Mischung unter gelindem Rühren 4 l 50%ige Salpetersäure in derart kleinen Mengen zugesetzt, daß der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure 50 g HNO₃ je Liter niemals überstieg. Die Temperatur wurde auf 38° 40 gehalten. Nach 2 Stunden war die Auflösung des Kobalts beendet, und man ließ das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang absetzen.

Dabei trennte sich die Kieselgur in sandiger Form ab. Zusammen mit einem Teil der anhaftenden Kobaltlösung wurde sie aus dem 45 Lösebehälter abgelassen, abgekühlt, filtriert und mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Die ausgewaschene Kieselgur enthielt nur noch geringe Spuren von Kobalt und Thorium. Nach dem Abkühlen der im Lösebehälter zu 50 rückgebliebenen Kobaltlösung schied sich das als ölige Schicht auf der Kobaltlösung schwimmende Paraffin in fester Form ab. Dieses Paraffin wurde von Zeit zu Zeit abgezogen und durch Umschmelzen und Aus- 55 waschen gereinigt. Die hierbei anfallenden Waschwasser leitete man in den Lösebehälter zurück. Ein Teil der aus dem Lösebehälter abgezogenen Kobaltlösung diente zur Bereitung des gewünschten Katalysators, während 60 der Rest immer wieder beim Auflösen neuer Katalysatorchargen Verwendung fand.

Nahm man die Auflösung der ausgebrauchten Kontakmasse mit einer Säurelösung vor, die wesentlich mehr als 5% Salpetersäure, 65 nämlich etwa 20%, enthielt, so war eine Abtrennung der Kieselgur mit einfachen Mitteln nicht möglich.

PATENTANSPRUCH:

70 Verfahren zum Aufarbeiten von bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendeten Kobaltkatalysatoren, die durch Ausfällung der katalytisch 75 wirksamen Metalle in Gegenwart von Kieselgur hergestellt waren, durch Auflösen in Salpetersäure und Wiederausfällen der katalytisch wirksamen Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die 80 ausgebrauchten Katalysatoren mit einer Säurelösung behandelt werden, welche nicht mehr als etwa 5% freie Salpetersäure enthält.