

3445-30/5.01-62

DEUTSCHES REICH

000636



AUSGEBEN AM
13. NOVEMBER 1939

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 683 691

KLASSE 12 n GRUPPE 4

R 103371 11/6/12 n

* Dr. Otto Roelen in Oberhausen-Holten
und Dr. Paul Schaller in Oberhausen-Sterkrade
sind als Erfinder genannt worden.

Ruhrchemie Akt.-Ges. in Oberhausen-Holten
Verfahren zum Entkalken von Kobaltlösungen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 21. September 1938 ab
Patenterteilung bekanntgemacht am 26. Oktober 1939

Es ist bekannt, daß bei der Benzinsynthese durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd durch Wasserstoff auf Trägermassen niedergeschlagene Kobaltkatalysatoren angewandt werden. Bei der Aufarbeitung der unwirksam gewordenen Katalysatoren fallen Kobaltlösungen an, die durch Calciumsalze verunreinigt sind. Der Kalk stammt zum geringen Teil aus den Verunreinigungen der bei der Auflösung des Katalysators verwandten Chemikalien, jedoch zum größeren Teil aus den verwendeten Trägermaterialien, z. B. aus der Kieselsgur. Es ist ferner bekannt, daß Kalk aus seinen Lösungen durch Zugabe von löslichen Fluoriden als Calciumfluorid ausgefällt werden kann.

Zur Ausfällung des gesamten Calciums ist naturgemäß ein Fluoridüberschuß anzuwenden. Wird darauf aber der vom Kalk befreiten Lösung etwa ein Thoriumsalz, z. B. Thoriumnitratlösung, zugegeben, um durch Fällen mit einem Alkalicarbonat einen Ko-

balthoriumkatalysator herzustellen, so fällt das überschüssige Fluorid als Thoriumfluorid aus, welches technisch nicht aufzuarbeiten ist, so daß die auf diese Weise ausgefallenen Thoriummengen verlorengehen.

Erfindungsgemäß werden der vom Kalk zu befreienden Kobaltlösung Magnesiumsalze zugesetzt, die alsdann bewirken, daß das zur vollständigen Fällung des Kalkes angewandte überschüssige Fluorid als Magnesiumfluorid gleichzeitig ausgefällt wird. Die zu entkalkende Kobaltlösung enthält alsdann eine gewisse Menge Magnesiumsalz, das aber die Wirksamkeit der aus solchen Kobaltlösungen hergestellten Hydrierungskatalysatoren keineswegs verringert, vielmehr wird die katalytische Aktivität der Kobalthydrierungskatalysatoren durch einen Gehalt an Magnesiumoxyd noch verstärkt. Da das Calciumfluorid wesentlich schwerer löslich als Magnesiumfluorid ist, tritt in jedem Falle zuerst eine vollständige Ausfällung des Kalkes ein, und

es werden lediglich die restlichen Fluoridmengen als Magnesiumfluorid gefällt. Der entkalkten Lösung kann alsdann Thoriumsalz zugesetzt werden, ohne daß eine Fällung von Thorium eintritt.

Die im vorstehenden beschriebene Arbeitsweise zum Entkalken von Kobaltlösungen ist jedoch auch dann vorteilhaft, wenn thoriumfreie Katalysatoren, z. B. Kobalt- oder Kobaltmagnesiumkatalysatoren, aus der Kobaltlösung herzustellen sind.

Liegt z. B. eine Kobaltlösung vor, die neben Calcium noch Eisen und Aluminium enthält, dann wird zuerst bei einem pH von 6 bis 7 das Eisen und Aluminium durch Soda oder ein anderes Alkalicarbonat fraktioniert ausgefällt, die noch Kalk enthaltende Kobaltlösung bis auf einen pH -Wert von 2 bis 4 durch Zugabe freier Säure, z. B. freier Salpetersäure, angesäuert und erst dann nach Zugabe von Magnesiumsalz der Kalk mittels eines löslichen Fluorids, z. B. Natriumfluorid, ausgefällt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Entkalken von Kobaltlösungen durch Ausfällen des Kalks als Calciumfluorid, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen in Gegenwart von Magnesiumsalzen mit löslichen Fluoriden behandelt werden. 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kobaltmagnesiumlösung vor dem Zusatz des löslichen Fluorids bis auf einen pH -Wert von etwa 2 bis 4 angesäuert wird. 30
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 zum Entkalken von Kobaltlösungen, die gleichzeitig noch Eisen- und Aluminiumsalze enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen und Aluminium durch Zugabe von Alkalicarbonatlösung bei einem pH -Wert von etwa 6 bis 7 vorgefällt wird, worauf nach Zugabe von Magnesiumsalz der Kalk mittels eines löslichen Fluorids ausgefällt wird. 35

Beispiel zu Japananmeldung A 1417

Zu einer etwa 50° warmen sauren Kobaltnitratlösung, die ausser Magnesiumnitrat noch Eisen Aluminium Thorium und Calcium als Nitrate enthält wird langsam und in guter Verteilung Sodalösung 100 gr / Liter und gegen Ende 50 gr / Liter Na_2CO_3 zugesetzt, bis die Lösung den Ph Wert von 5,3 (Lyphanpapier) erreicht hat. Es fällt dadurch ein gelber Carbonatniederschlag von Eisen Aluminium und Thorium, der abfiltriert wird.

Das Filtrat einer solchen Lösung enthält nunmehr noch 48,3 gr Co/Liter, 0,37 gr CaO / Liter und 3,46 gr MgO / Liter. Es wird mit etwas Salpetersäure auf Ph 3,8 (Lyphanpapier) gebracht. Zu 28,6 obm dieser Lösung werden bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf von etwa eineinhalb Stunden 150 kg mit Kondensat aufgemischtes Natriumfluorid ^{11%} in guter Verteilung zugesetzt. Nach etwa 2 Stunden Rühren wird mit verdünnter Sodalösung auf Ph 5,8 (Lyphanpapier) ~~gebracht~~ abgestumpft und etwa 2 Stunden weiter gerührt.

Der gesamte Kalk und etwa 60% des Magnesiums befinden sich im Niederschlag, der abfiltriert wird. Zu dem Filtrat kann die für die Kontaktherstellung notwendige Menge Thoriumlösung zugesetzt werden, ohne dass eine Fällung von Thoriumfluorid eintritt.

Reinigungsfällung nach der Fluorid-Methode.

Das Filtrat der vorgefällten Lösung soll einen Gehalt von ca. 40 - 45 gr Cobalt/Ltr. haben, um nach der Fluoridfällung einen für die Einstellung erforderlichen Gehalt von mindestens 40 gr Cobalt/Ltr. zu erreichen.

Die Lösung nach der Vorfällung hat einen pH-Wert von ca. 5,2 bei einer Temperatur von ca. 50 °C.

Bei der weiteren Behandlung der Lösung ist zu unterscheiden zwischen magnesiumhaltigen und magnesiumfreien Cobaltlösungen.

1) magnesiumfreie Lösungen wurden versuchsweise gefällt

a) mit Natriumfluorid 95 % der Theorie auf Calciumoxyd 100%iges Natriumfluorid gerechnet, das mit Wasser angemaischt wurde, dann der auf ca. 3,7 pH mit Salpetersäure angesäuerten Lösung bei ca. 20 °C zugesetzt, nach 3 Stunden abgestumpft ~~auf pH 6~~ wurde auf pH 6, die Lösung wurde 12 Stunden weiter gerührt, analysiert und filtriert.

b) mit Natriumfluorid 95 % der Theorie auf CaO, 100%iges Natriumfluorid gerechnet, bei pH 5,2 und Temperaturen von ca. 50 ° gefällt, nach 3 Stunden abgestumpft auf pH 6, ca. 12 Stunden weitergerührt, analysiert und filtriert.

Lösung, die bei einer Konzentration von 45 - 50 gr Co nur 0,8 - 1,9 CaO auf 100 Co enthielt, wurde durch Kalkzusatz auf 2,5 - 3,0 CaO zu 100 Co gebracht, dann wie vorerwähnt gefällt, und gab dann eine befriedigende Entkalkung. Beide Methoden haben bei magnesiumfreien Lösungen gute Entkalkung gegeben (100 Co : ca. 0,2 CaO)

2) Lösungen mit wenig Magnesium (100 CaO : ca. 50 MgO) haben gute Entkalkung gegeben wenn man die Lösung erst auf pH 4 ansäuert, die Natriumfluoridmenge berechnet, auf 95 % CaO und 100 % MgO Fällung und dann abstumpft auf pH 6.

3) Lösungen mit viel Magnesium (100 Co + 5 MgO und darüber zu 1 - 3 CaO) haben bei pH 5,2 gefällt, unbefriedigende Ergebnisse gezeigt. Es war zweckmäßiger, bei pH 4 zu fällen, nach 3 Stunden langsam abzustumpfen auf pH 6. Die Berechnung der Natriumfluoridmenge erfolgte auf 100 % der Theorie auf

CaO und 50 % der Theorie auf MgO. Es wurde dadurch erreicht, dass der Kalk gefällt wurde 100 % CaO : ca. 0,2 % CaO und ca. 50 % MgO in Lösung blieben.

Das Filtrat enthält immer noch geringe Mengen überschüssiges Natriumfluorid, auf die wie folgt geprüft wird:

Zu der filtrierten Cobaltlösung wird Thoriumnitratlösung im Verhältnis 100 CO : 1,2,3,4 ThO₂ zugesetzt. Es fällt Thoriumfluorid aus bei einem Verhältnis 100 CO : 1 ThO₂ auch noch 2 ThO₂, mitunter auch noch 3 ThO₂, während bei dem Verhältnis 4 ThO₂ der gebildete Niederschlag in der überschüssigen Thoriumnitratlösung wieder in Lösung gegangen sein soll.

Die mündlichen Angaben sind als Unterlagen ^{für} ~~als~~ Orientierungsversuche bei der Brabag gedacht und sollen keine offiziellen Betriebsunterlagen zur Ausführung der Fluoridmethode sein.