

100787

Thorium

Vertreter: Selbst.

E. 102 874. IVb / 12m (9).

Angemeldet am: 1. 1. 21.

Ausgelegt am: 21. 1. 22.

Einspruch bis: 21. 1. 22.

Erf.: Dr. Karl Böhner, Duisburg - Hamborn.

Anm.: Ruhrchemie A.-G., Oberhausen - Holten.

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

P a t e n t a n s p r u c h .

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.

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 Katalysatortellen 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- und 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 Kontakt-Aufarbeitung beginnt in an sich bekannter Weise mit einer Auflösung in Salpetersäure. Aus der entstehenden Nitrat-Lösung werden mit Hilfe von Soda die entsprechenden Carbonate gefällt. Bei Zugabe der ersten Anteile Sodalösung entsteht ein Eisen-Thorium-Schlamm ("Vorfallschlamm") der auf ein Teil Thorium beispielsweise drei Teile Eisen enthält. Wird dieser Vorfallschlamm mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht eine stark eisenhaltige Thoriumsulfatlösung, die zur Herstellung brauchbarer Kohlenoxyd-Hydrierkatalysatoren nicht geeignet ist.

Es wurde nun gefunden, dass sich das selbste Thorium in völlig eisenfreier und katalysatortechisch hervorragend wirksamer Form zurückgewinnen lässt, wenn es in an sich bekannter Weise durch Zugabe von Kaliumsulfat als Thorium-

R. 102 874. IVb / 12m (9).

Thoriumkaliumsulfat ausgefällt. 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 Vermeidung von Kalisalzen erfolgenden Aufarbeitung thoriumhaltiger Kontakte ergeben sich neue Katalysatoren, die spurenmässig Kalium enthalten, das in dieser Form eine besondere vorteilhafte Aktivierung des regenerierten Kontaktes bewirkt.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich:

Ausführungsbeispiel 1:

Es wurden 360 kg feuchter "Vorfallungsschlamm", die in Form von Carbonaten und anderen Oxydverbindungen etwa 5 kg Thoriumoxyd (ThO_2) enthielten, in 720 Liter kalte 10%ige Schwefelsäure eingetragen (1,125 - vierfach normal) und weiter Röhren gelöst. Alsdann trug man in die Lösung 100 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 Deckleuge Eisen nur noch spurenweise enthält. Das praktisch eisenfreie Doppelsalz wurde darauf mit wenig Wasser angerührt und anschliessend 90° erwärmt. Unter Umrühren fügte man sodann soviele konzentrierte Sodalösung (ca. 200 Na_2CO_3 /Liter) hinzu, dass der pH-Wert bei 7,5 bis 8,0 stehen blieb 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 Vorfallungsschlamm, der 50 kg Thoriumoxyd (ThO_2) entsprach, in eine Mischung von 410 Liter Sodaumfällauge, 170 Liter schwachsauren Deckleuge und 160 Liter konzentrierter Schwefelsäure ein und setzte ausserdem 20 kg Kaliumsulfat hinzu. Nach einer Behandlung von 90 Minuten wurde das ausgefallene Thorium-Kalium-Doppelsalz abgetrennt und wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet.