

Kurzbez.: Reinigung von katalysatortech-nisch zu verwendender Magnesia durch Behandlung mit Mutterlaugen der Kontakffällung

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Holtten, den 11.11.1942

Pat.-Abt. Ham/Am
R 641

8139

Verfahren zur Herstellung reiner für die Kontaktzubereitung geeigneter Magnesia

Zur Herstellung magnesiahaltiger Kohlenoxyd-Hydrierkontakte und ähnlicher Katalysatoren ist ein Ausgangsmaterial erforderlich, das möglichst frei von Verunreinigungen, insbesondere von Calciumverbindungen ist. Die zur Verwendung kommende handelsübliche Magnesia enthält in den meisten Fällen wesentliche Mengen Ätzkalk und/oder Gips, was für die Wirksamkeit der hergestellten Kontakte sehr nachteilig ist.

Man kann die vorhandenen Kalkverbindungen in an sich bekannter Weise, z.B. durch Waschung mit destilliertem Wasser, entfernen. Hierzu benötigt man jedoch erhebliche Mengen von destilliertem oder praktisch völlig kalkfreiem Wasser.

Die Abtrennung der Kalkverbindungen gelingt trotzdem nur unvollständig. So konnte man beispielsweise bei Waschung mit der zwanzigfachen Wassermenge aus einer Magnesia nur 70 % der vorhandenen Kalkbestandteile entfernen. Die Verwendung derart grosser Mengen von destilliertem Wasser verbietet sich aus wirtschaftlichen Gründen. Mit kalkhaltigem Grund- oder Leitungswasser ist aber eine nur sehr geringe und völlig unzureichende Entfernung der Kalkverbindungen möglich.

Es wurde gefunden, dass man handelsübliche Magnesia ausserordentlich weitgehend von unerwünschten Kalkbestandteilen befreien kann, wenn man sie mit den Mutterlaugen behandelt, die bei der Kontaktherstellung, d.h. bei der Ausfällung der Kontaktmetall-Salzlösungen, z.B. mit Soda entstehen. Mit der 15-fachen Mutterlaugenmenge liess sich eine kalkhaltige Magnesia beispielsweise zu 98 % vom Kalk und zu 82 % von der gleichzeitig vorhandenen Schwefelsäure befreien.

Ein weiterer Vorteil dieser Magnesia-Vorbehandlung mit Hilfe von Mutterlaugen der Kontakt-Herstellung besteht darin, dass gleichzeitig auch die in den Mutterlaugen vorhandenen Bicarbonate, insbesondere das Magnesiumbicarbonat entfernt und mit der gereinigten Magnesia dem Kontakt-Herstellungsbetrieb wieder zugeführt werden. Die Mutterlauge der Kontaktherstellung

pflegt auf Natronsalpeter verarbeitet zu werden. Hierzu ist eine entsprechende Eindampfung erforderlich, bei der etwa vorhandene Bicarbonate stören, weil sie auf die eisernen Apparateteile korrodierend einwirken. Mutterlaugen, welche zur erfindungsgemässen Vorreinigung der eingesetzten Rohmagnesia verwendet wurden, zeigen diesen Nachteil nicht.

In der verwendeten Mutterlauge sind meist auch geringe Mengen von Kobalt enthalten, die ebenfalls als Bicarbonate vorliegen. Auch dieses Kobalt wird bei der Magnesiavorbehandlung niedergeschlagen. Mag es sich hierbei auch nur um geringe Kobaltmengen von nur etwa 10 mg pro Ltr. handeln, so gewinnt man bei der Aufarbeitung von 100 cbm Mutterlauge auf diese Weise bereits 1 kg Kobaltmetall.

Das neue Magnesia-Reinigungsverfahren hat folgende Vorteile:

1.) Man kann zur Kontakt-Herstellung, wo es auf möglichst weitgehende Abwesenheit von Kalkverbindungen ankommt, eine gebrannte Magnesia handelsüblicher Beschaffenheit verwenden (Dolomit-Magnesia).

2.) Von der im Kontaktbetrieb eingesetzten Magnesia, die bisher als Bicarbonat mit den Mutterlaugen verloren ging, lassen sich ungefähr 12 % zurückgewinnen.

3.) Der Kobaltgehalt der Mutterlaugen, der sich auf etwa 0,05 bis 0,5% des eingesetzten Kobalts beläuft, kann ebenfalls nutzbar gemacht werden.

Weitere Einzelheiten sind aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel ersichtlich.

Ausführungsbeispiel

Von einer gebrannten Magnesia technischer Reinheit, die 3,36 % CaO und 0,16 % SO₄ als Verunreinigung enthielt, wurden 300 kg in einem Rührwerkskessel mit 500 l Mutterlauge zusammengebracht, die von der Fällung eines Kobalt-Magnesia-Thorium-Kieselgur-Kohlenoxydhydrierungskontaktes zurückgeblieben war. Diese Mutterlauge enthielt pro Liter Lösung 93,70 g NaNO₃;

5,05 g NaHCO_3 ; 0,63 g Na_2CO_3 ; 0,87 g $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ und 0,01 - 0,1 g Co. Die Magnesia wurde 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur mit dieser Laugenmenge verrührt. Auf einer Nutsche wurde sodann die Lösung abgetrennt und darauf noch mit weiteren 4000 Ltr. Mutterlauge nachgewaschen.

Die behandelte Magnesia enthielt nur noch 0,056 % CaO und 0,028 % SO_4 . Der Kalkgehalt war also zu 98 %, die Schwefelsäure zu 82 % entfernt worden.

Die zur Behandlung verwendete Mutterlauge enthielt pro Liter Lösung 0,24 g MgO. Die von der Nutsche ablaufende Mutterlauge war praktisch magnesiafrei, da in ihr mit Dinatriumphosphat in Gegenwart von Ammonsalzen und Ammoniak keine Magnesiafällung mehr eintrat. Ebenso war in der ablaufenden Mutterlauge der qualitative Kobalt-Nachweis negativ.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung reiner für die Kontaktzubereitung geeigneter Magnesia aus kalkhaltiger 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 mit Mutterlaugen vorbehandelt wird, die bei der Kontaktherstellung entstehen.

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 die Behandlung mit der Mutterlauge solange fortgesetzt wird, bis die in der Mutterlauge als Magnesiumbicarbonat vorhandenen Magnesia-Mengen entfernt sind.

3.) 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 die Behandlung mit der Mutterlauge solange fortgesetzt wird, bis die in ihr vorhandenen Kobaltverbindungen entfernt sind.