



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 150274

**[C] (45) PATENT MEDDELT
— 18. SEPT. 1984**

(51) Int. Cl.³ C 01 G 39/00, B 01 J 21/20

(21) Patentsøknad nr. 770368

(22) Inngitt 03.02.77

(24) Løpedag 03.02.77

(41) Alment tilgjengelig fra 08.08.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 12.06.84

(30) Prioritet begjært 05.02.76, 22.11.76, Frankrike, 7603674, 7635867

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for gjenvinning av molybden fra brukte katalysatorer.

(71)(73) Søker/Patenthaver METAUX SPECIAUX S.A.,
23 bis rue Balzac,
F-75008 Paris,
Frankrike.

(72) Oppfinner HERMAN CASTAGNA, Moutiers,
GUY GRAVEY, Saint Marcel,
PAUL GROLLA, Moutiers,
ANDRÉ ROTH, Moutiers,
Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr 3622301, 3725524.

Foreliggende oppfinnelse angår en ny fremgangsmåte for gjenvinning av molybden fra brukte katalysatorer, fremfor alt fra brukte katalysatorer inneholdende ett eller flere oksyder av molybden i forbindelse med aluminiumoksyd og andre metalliske oksyder. Katalysatorer som kan komme i betraktning er spesielt de av den type som brukes for avsvovling av oljer. Katalysatorer av denne type inneholder en bærer basert på gammaaluminiumoksyd impregnert med en eller flere molybdenforbindelser. Disse forbindelser er generelt oksyder slik som MoO_3 som i seg selv oppnås ved dissosiering av et salt slik som ammoniummolybdat. Andre metallforbindelser, spesielt koboltoksyd og/eller nikkeloksyd, er ofte tilstede i katalysatoren som en aktiv bestanddel av denne. Til slutt inneholder katalysatoren urenheter, de fleste av hvilke forblir bundet til katalysatoren under dens tjenestetid. Dette er spesielt tilfelle med forskjellige organiske forbindelser slik som de som inneholder svovel.

Før man underkaster dem en kjemisk behandling, er det vanlig praksis å underkaste disse avfallsprodukter en oksyderende røsting ved en temperatur generelt under 600°C for i form av flyktige forbindelser å eliminere hydrokarboner, karbon og en del av det svovel med hvilket de er impregnert. Denne behandling gjennomføres ofte i den samme kolonne som benyttes for behandling av hydrokarbonene. Den kan også gjennomføres senere, f.eks. når den kjemiske behandling gjennomføres. Etter denne røsting er molybdenet tilstede i katalysatoren i form av et oksyd eller sulfid. Molybdenet kan deretter separeres og gjenvinnes i en brukbar form ved forskjellige fremgangsmåter.

I denne forbindelse skal det spesielt henvises til fransk patent nr. 701.426 som angår en fremgangsmåte for behandling av katalysatorer som har vært brukt til hydrogenering av kull, oljer og tjærer. I tillegg til en aluminiumoksyd-basert bærer inneholder disse katalysatorer metallforbindelser basert på Mo, Cr, Zn og Mg. Oppfinnerne fant ut at hvis disse katalysatorer ble røstet ved en temperatur under 500°C , var det mulig å oppløseliggjøre Mo med en oppløsning av ammoniakk, noe som muliggjorde en oppnåelse av ammoniummolybdat, mens de andre metaller forble upåvirket eller kun lett påvirket. Deretter er det således mulig å felle ut molybdensyre med saltsyre ved koke-temperaturen. Denne fremgangsmåte har den store vesentlige ulempe at det foreligger en lav reaksjonshastighet mellom

ammoniakk og molybdenoksyd i katalysatoren. I tillegg er ekstraksjonsutbyttet lavt, og en vesentlig del av molybdenoksydet forblir i de inerte stoffer. Til slutt påvirkes molybdensulfidet så og si ikke av ammoniakk.

US-patent nr. 2.367.506 angår gjenvinning av molybden som er tilstede i brukte katalysatorer basert på forbindelser av molybden med en bærer av aktivert aluminiumoksyd. Dette patent beskriver en fremgangsmåte som omfatter en neddypping av pelletsene av brukt katalysator i en oppløsning av natriumkarbonat inntil de helt og holdent er impregnert, og deretter oppvarming av disse pellets som således er impregnert i 30 min. til en temperatur på 1150°C , f.eks. i en roterende ovn. Under disse betingelser blir aluminiumoksyd gjort i det vesentlige uoppløselig og det dannede natriummolybdat kan deretter oppløses i vann, sammen med kun en liten mengde aluminium i form av natriumaluminat. Denne prosess har den mangel at den reduserer oppløseligheten for det dannede molybdat og således blir oppløsningen derav i vann vanskelig. Til slutt er det funnet at det ikke er mulig å unngå oppløsningen av aluminiumoksyd som må separeres ved ytterligere behandlinger hvis det er ønskelig å gjenvinne en tilstrekkelig ren molybdenforbindelse.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse muliggjør å overvinne manglene ved de kjente prosesser. Spesielt er det mulig at molybden som inneholdes i brukte katalysatorer helt og holdent gjenvinnes uten at det samtidig rives med vesentlige mengder aluminium. Det gjør det også mulig for katalysatorer å bli behandlet etter en forrøsting ved temperaturer fortrinnsvis under 600°C , uten at denne forrøstings-temperatur er spesielt vesentlig, hverken når det gjelder betingelsene for oppløseliggjøring av molybden eller når det gjelder ekstraksjonsutbyttet. Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse gjør det også mulig å innspare en vesentlig mengde reaktanter fordi mengdene som benyttes er strengt proporsjonale med sammensetningen av stoffene som behandles. Til slutt, og på grunn av utviklingen av en ny fremgangsmåte for utfelling av molybdensyre, er det mulig å oppnå molybdensyren i meget ren form, med et aluminiuminnhold som er lavere enn det som vanligvis oppnås ved fremgangsmåter av den type som er beskrevet i US-patent nr. 2.367.506.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for behandling av brukte katalysatorer basert på aktivt aluminiumoksyd inneholdende en eller flere forbindelser av molybden og vanligvis en eller flere andre metallforbindelser for å gjenvinne molybden i form av en i det vesentlige aluminiumfri forbindelse, der den brukte katalysator, etter en forutgående røsting, impregneres med natriumkarbonat og oppvarmes til en temperatur på $600-800^{\circ}\text{C}$ og deretter vaskes med vann, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at det til den således oppnådde alkaliske oppløsning progresivt tilsettes en mengde salpetersyre som utgjør mellom 1,5 og 2,5 ganger den mengde som er nødvendig for å nå en pH-verdi på fra 5 til 6, mens temperaturen samtidig holdes under 30°C , og ved at den således surgjorte oppløsning hydrolyseres ved en temperatur nær kokepunktet, under utfelling av molybdensyre som deretter skylles og tørkes.

I et innledende trinn blir katalysatoren impregnert med en oppløsning av natriumkarbonat og deretter oppvarming av katalysatoren som således er impregnert til en temperatur som er høy nok til å omdanne mesteparten av tilstedeværende molybden til natriummolybdat mens det samtidig forhindres at en overdreven stor mengde av aluminiumoksyd blir omdannet til natriumaluminat. For å oppnå dette resultat er det funnet å være nødvendig å ha et overskudd av natriumkarbonat i forhold til den mengde som strengt tatt er nødvendig for å danne natriummolybdat Na_2MoO_4 fra tilstedeværende molybden og for å binde svovelet i form av Na_2SO_4 . Hvis overskuddet av natriumkarbonat er for lite, reduseres omdanningsutbyttet av tilstedeværende molybden til natriummolybdat, mens hvis overskuddet på den annen side er for stort, øker mengden av aluminiumoksyd som omdannes til aluminat, noe som gir grunn til et høyere forbruk av reaktanter og til større vanskeligheter ved etterfølgende separering av dette aluminium som er omdannet til oppløselig form.

I praksis er molybdeninnholdet i avfallsproduktene etter at de er røstet for å eliminere de flyktige forbindelser, karbon og en del av svovelet, vanligvis i størrelsesorden 4-12 %, mens deres svovelinnhold utgjør mellom 0,5 og 4 %. Disse verdier er kun indikerende og visse typer katalysatoravfall kan ha innhold av molybden eller svovel som går ut over disse grenser. Det er nu funnet at det er foretrukket å begrense overskuddet av natriumkarbonat til 10 vekt-%, beregnet på

produktene som skal behandles, og at dette overskudd med fordel ligger mellom 1 og 3 vekt-%. For på egnet måte å justere dette overskudd er det nødvendig å bestemme med tilstrekkelig nøyaktighet innholdet av molybden og svovel i katalysatoravfallsproduktene som skal behandles. Impregneringsbehandlingen bør gjennomføres på en slik måte at alle katalysatorpellets på enhetlig måte absorberer reaktantene. Dette resultat kan f.eks. oppnås ved å sprøyte på et sjikt av omrørte pellets en oppløsning av natriumkarbonat for å oppnå en systematisk bevegelse av disse pellets under påsprøytningsperioden. Oppløsningsvolumet avhenger i en viss grad av katalysatorens spesifikke overflate og ligger i størrelsesorden $200-500 \text{ cm}^3/\text{kg}$ behandlet katalysator. Konsentrasjonen av Na_2CO_3 varierer sterkt ifølge innholdet av Mo og S, slik det nettopp er forklart.

Denne impregnering følges av oppvarming til en temperatur mellom ca. 600 og 800°C og fortrinnsvis mellom 650 og 750°C . Det er funnet at i dette temperaturområde kan tilstedeværende molybden i form av molybdenoksyd eller -sulfid så og si totalt omdannes til molybdat, som er oppløselig i varmt vann (80°C), i et kort tidsrom i størrelsesorden 1 time. Ved denne temperatur reagerer oksyder av kobolt og nikkell som eventuelt er tilstede ikke med natriumkarbonatet i noen vesentlig grad og forblir i det vesentlige uoppløselig i vann. Selvom reaksjonshastigheten for aluminiumoksyd med natriumkarbonat i dette temperaturområdet er meget lav, er det fremdeles ikke helt mulig å forhindre at en liten mengde av natriumaluminat dannes. Slik som nevnt ovenfor, forblir disse mengder begrenset, forutsatt at temperaturbetingelsene og behandlingstiden overholdes, og forutsatt at overskuddet av natriumkarbonat som er tilført ikke overskrider de angitte grenser. Etter denne varmebehandling behandles katalysatorpelletsene under omrøring med varmt vann inntil natriummolybdat er oppløst så fullstendig som mulig. Dette resultat kan oppnås ved temperaturer i størrelsesorden $60-100^\circ\text{C}$ ved behandlingstider opp til ca. 1 time. Vanligvis er det ønskelig å oppnå relativt konsentrerte oppløsninger inneholdende f.eks. i størrelsesorden 45-50 g/l molybden i form av natriummolybdat. Disse oppløsninger inneholder også natriumaluminat. Ifølge de ovenfor angitte driftsbetingelser, er forholdet mellom Al/Mo i oppløsning vanligvis i størrelsesorden 10%, i mange tilfelle sågar lavere og sjelden over 20%. Som nevnt ovenfor, kan disse oppløsninger også inne-

holde natriumsulfat og fritt natriumkarbonat. Oppløsningen kan i suspensjon inneholde små faste partikler primært stammende fra den partielle desintegrering av katalysatoravfallsproduktene. Disse partikler elimineres ved dekantering eller ved filtrering, f.eks. i en filterpresse.

Det karakteristiske trinn ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er separeringen av molybden i form av molybdensyre fra natriumaluminatet og alkalisaltene. Hva dette angår er det uventet funnet at det er mulig å omdanne den opprinnelig basiske oppløsning til en sur oppløsning hvorfra molybdensyre deretter felles ut uten noen fare for at natriumaluminat partielt hydrolyseres. Dette tilsynelatende komplekse trinn gjennomføres på en presis og reproduserbar måte ved en enkelt og original metode. Denne metode omfatter behandling av oppløsningen i to etter hverandre følgende reaktorer med samme kapasitet, anordnet en etter den annen på en slik måte at inntaks- og utslippshastighetene for de to reaktorer er like og konstante. Den første reaktor mottar oppløsningen fra ekstraksjonen med varmt vann av de oppløselige salter fra katalysatoren etter behandling med natriumkarbonat, og befridd fra de faste partikler som kunne foreligge ved hjelp av dekantering eller filtrering. Denne oppløsning avkjøles først før inntreden i en første reaktor til en temperatur ikke over 30°C . En strøm av salpetersyre tilføres kontinuerlig til denne samme reaktor i en strømningshastighet innstilt på en slik måte at pH-verdien for oppløsningen er mellom 5 og 6, og fortrinnsvis i størrelsesorden 5,2-5,5. Denne strømningshastighet kan justeres på en hvilken som helst kjent måte, slik som ved en doseringspumpe, der utslippet reguleres kontinuerlig ved hjelp av et pH-meter der sonden er anbragt i reaktoren selv. Salpetersyren tilføres fortrinnsvis i konsentrert form. Fordi reaksjonen er eksoterm, bør reaktoren være utstyrt med kjølekappe på vanlig måte, eventuelt med kjøleviklinger og eventuelt også med røreverk for å muliggjøre at temperaturen i oppløsningen holdes ved en verdi som ikke i vesentlig grad overskrider 20°C og ikke i noe tilfelle overskrider 30°C . Under disse betingelser nøytraliseres det frie natriumkarbonat og natriumaluminatet dekomponeres til det punkt der utfellingen begynner, noe som gir oppløsningen et lett uklart utseende. Oppløsningen kommer deretter til den andre reaktor i en konstant strømningshastighet, f.eks. ved overløp. En strøm av salpetersyre tilføres kontinuerlig til denne reaktor også i en

strømningshastighet i det vesentlige lik den i den første reaktor slik det nettopp er angitt. En enkel måte for oppnåelse av dette, er å anvende en doseringspumpe, som omfatter to separate kretser med en enkel reguleringsinnretning, som muliggjør at to strømmer med samme volum oppnås til enhver tid, den ene som matestrøm til en første reaktor og den andre til den andre reaktor. Det er tilstrekkelig å mate hver krets fra et felles reservoar for å være sikker på tilførsel av de samme vektmengder salpetersyre. På samme måte som i den første reaktor er den andre utstyrt med et kjølesystem som muliggjør at temperaturen i oppløsningen holdes under 30°C. På grunn av det overskudd av salpetersyre som således tilføres, er det på den ene side mulig å gjennoppløse aluminium-oksyd som hadde en tendens til utfelling, og på den annen side å skaffe betingelser som er gunstige for utfelling av molybdensyre. For å oppnå denne utfelling, er det nødvendig å oppvarme oppløsningen til en temperatur nær kokepunktet. Dette skjer fortrinnsvis i en eller flere utfellere som mottar oppløsningen fra den andre reaktor og oppvarmer den til omtrent 100°C. Presipitatet som oppnås blir deretter vasket, skylt og tørket på vanlig måte. Dette presipitat basert på molybdensyremonohydrat inneholder kun små mengder aluminium. Molybdeninnholdet, uttrykt i % tørt produkt, er i det vesentlige lik eller større enn 60%, mens Al-innholdet er mindre enn 0,1% og kan sågar gå helt ned til 0,01% i enkelte tilfelle.

En utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, slik som beskrevet ovenfor, er illustrert i det nedenfor følgende eksempel 1. Imidlertid måtte man ta i betraktning de følgende to vanskeligheter under arbeidet med prosessen.

Fremfor alt ble det funnet at impregnering av katalysatoren med en nøyaktig beregnet mengde natriumkarbonatoppløsning, var relativt vanskelig å gjennomføre hvis oppløsningen skulle fordeles homogent. En vandig oppløsning inneholdende 4 g Na_2CO_3 pr. l ble generelt benyttet for å begrense mengden av vann. Denne oppløsning, opprinnelig oppvarmet til ca. 70°C, hadde en tendens til krystallisering under kontakten med katalysatoren, noe som forhindret at karbonatet trengte inn i porene i katalysatorpartiklene. I tillegg var større fortynning ikke ønskelig fordi absorpsjonskapasiteten for katalysatoren er begrenset.

En annen og mere alvorlig vanskelighet ble oppdaget

under langtidsforsøk utført i pilotmålestokk for å oppløse i varmt vann natriummolybdatet som ble dannet i katalysatoren etter karbonatbehandlingen. Dannelsen av progressive avsetninger ble bemerket på veggene i beholderne som omga den vandige oppløsning, og i rørene gjennom hvilke denne oppløsning ble sirkulert. Dette på grunn av at oppløsningen av natriummolybdat også ledsages av oppløsning av en viss mengde natriumaluminat, og vektforholdet mellom aluminium og molybden i oppløsningen ligger vanligvis i størrelsesorden 0,1 og i enkelte tilfelle sågar kan øke til omtrent 0,2. Undersøkelser har vist at avsetningene som dannes på veggene i beholderne og rørledningene primært er basert på aluminiumoksyd og mere spesielt på aluminiumoksydtrihydrat. De således dannede sjikt adherer sterkt til stål, ebonitt, glass og gummi. Det syntes som om dette fenomen ble fremmet av nærværet av katalysatorpartikler i suspensjon i oppløsningen, hvilke partikler virket som podingskjerner. Når disse sjikt øker i tykkelse, har de en tendens til lokalt å skille seg, og slike faste plater som således frigjøres, rives med ved forskyvning av oppløsningene og har en tendens til å tette igjen rørledninger og sågar å blokkere sirkulasjonspumpene.

Søkeren har overraskende funnet en original måte å unngå disse vanskeligheter på. Det ble funnet at disse forholdsregler ikke bare muliggjorde at et visst antall uhell kunne unngås ved gjennomføring av prosessen, fremforalt muliggjorde de at det kunne oppnås et produkt av mere reproduserbar kvalitet i ennu renere form.

Disse nye forholdsregler, som meget betydelig forbedrer effektiviteten og reproduserbarheten ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, angår fremfor alt en vesentlig modifisering av prosessens første trinn. I stedet for å impregnere katalysatorpartiklene med en vandig oppløsning av natriumkarbonat, blandes katalysatorpartiklene til å begynne med med vannfritt natriumkarbonat i form av et fint pulver i en blander av en hvilken som helst type, slik som en rotasjonsblander. Generelt er blanding i få minutter tilstrekkelig for at partiklene av natriumkarbonat kan fordeles over overflaten av katalysatorpartiklene. Det er deretter tilstrekkelig å tilsette den nødvendige mengde vann ved omgivelsestemperatur og å omrøre om igjen satsen i blanderen i et par minutter for å oppnå i det vesentlige komplett

absorpsjon av vannet inne i katalysatorpartiklene. Erfaring har vist at denne gjennomtrengning av vann muliggjør at natriumkarbonat trenger inn i partiklene, sannsynligvis ved diffusjon. Under det følgende trinn med røsting av katalysatoren, som således er impregnert, er utbyttet av molybden som omdannes til natriummolybdat minst like stort som ved impregnering med en varm oppløsning av natriumkarbonat ifølge kjent teknikk.

En annen vesentlig forbedring gjorde det mulig å løse problemet med avsetninger av aluminiumoksydtrihydrat, som dannes under oppløsningen av natriummolybdat i vann. Denne forbedring var et resultat av følgende eksperimentelle oppdagelse: Når katalysatoren settes hen et par dager etter impregneringen med natriumkarbonat og røsting, er avsetningene som dannes under oppløsning i vann mindre vanskelige å ha med å gjøre. Etterfølgende forsøk har vist at reduksjonen av disse avsetninger skyldtes virkningen av karbondioksydet i luft på natriumaluminatet som var tilstede i katalysatorpartiklene. Et ytterligere behandlings-trinn for katalysatorpartiklene etter røsting med en strøm av karbondioksydgass, ble deretter gjennomført i prosessen. Driftsbetingelsene er meget enkle, og det er tilstrekkelig at karbondioksydgassen bringes i kontakt med katalysatorpartiklene i et tidsrom tilstrekkelig til å muliggjøre diffusjon inn i dem. Dette resultat oppnås f.eks. ved å fylle en vertikal kolonne av plast eller stål med katalysatorpartikler og ved å sirkulere en strøm av karbondioksydgass gjennom kolonnen. Mengden av karbondioksydgass som er nødvendig for en effektiv behandling, er i størrelsesorden $1 \text{ N m}^3 / 60-70 \text{ kg katalysator}$. Dette avhenger selvfølgelig av mengden aluminiumoksyd som er tilstede som natriumaluminat i katalysatoren. Selvom den nøyaktige art av den fysiokjemiske prosess som inntreffer ikke er helt og holdent kjent, er det sannsynlig at natriumaluminatet i det minste delvis dekomponeres under dannelse av karbonat. Denne reaksjon inntreffer ved temperaturer nær omgivelsestemperatur. De andre trinn i fremgangsmåten utføres deretter på den måte som ble beskrevet innledningsvis. På denne måte dannes det ikke lenger avsetninger på veggene i beholdere og rørledninger under oppløsningsbehandlingen ved vasking av natriummolybdatet som inneholdes i katalysatorpartiklene med vann. I tillegg er overskuddet av natriumkarbonat som benyttes i forhold til mengden

katalysator, ikke lenger vesentlig og kan lett overskride grensen på 10% som tidligere ble angitt, noe som letter gjennomføringen av prosessen. De små mengder amorft aluminiumoksyd i form av fine partikler som uunngåelig rives med fra katalysatorpartiklene under vaskingsbehandlingen, forårsaker ingen vanskeligheter fordi de ikke agglomererer til faste klumper, men forblir i findelt form. Delvis separeres disse ved dekantering, mens resten, som foreligger i suspensjon i vaskeoppløsningen, holdes tilbake ved filtreringen før tilførsel til nøytraliserings- og klaringsreaktorene.

To eksempelvisse utførelsesformer av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, beskrives nedenfor.

Figur 1 er et flytdiagram av en første utførelsesform av fremgangsmåten.

Figur 2 er et flytdiagram av en andre utførelsesform av fremgangsmåten.

Eksemplene 1 og 2 nedenfor, beskriver i detalj disse utførelsesformer av oppfinnelsen.

Eksempel 1

I dette eksempel blir fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utført ifølge det flytdiagram som er vist i fig. 1.

Avfallsprodukter av brukt katalysator er underkastet en foregående oksyderende røsting ved en temperatur i størrelsesorden 500°C som i det vesentlige har befridd stoffene fra flyktige stoffer, karbon og en del av svovelet. Avfallsproduktene foreligger i form av små sylindere eller små kuler. Disse avfallsprodukter inneholder nu i bundet form, 8% molybden, 1,5% svovel og omtrent 2% kobolt, og bærer er basert på gamma-aluminiumoksyd. 100 kg av disse avfallsprodukter og 37,5 l av en vandig oppløsning, oppvarmet til ca. 70°C og inneholdende 400 g/l Na_2CO_3 , tilføres til en rotasjonsblander og behandles deri i ca. 30 min. Mengden Na_2CO_3 utgjør 150 g/kg avfallsstoffer. Beregninger viser at mengden av Na_2CO_3 , som teoretisk er nødvendig for omdanning av de 8% molybden til natriummolybdat, utgjør ca. 87 g/kg avfallsstoffer. På samme måte er den mengde Na_2CO_3 , som er nødvendig for omdanning av 1,5% svovel til natriumsulfat, ca. 44 g/kg avfallsstoffer. I henhold til dette er det et overskudd på 19 g Na_2CO_3 pr. kg avfallstoffer, dvs. 1,9%, beregnet på vekten. Avfallsstoffene impregneres alternerende i satser på 100 kg i to

150274

blandere arrangert i parallell slik at en sats som nettopp er impregnert, progressivt kan overføres til røstningsovnen mens neste sats impregneres.

Røsteovnen er en roterende ovn med en lengde på ca. 4,2 m og en indre diameter på 630 mm og som er oppvarmet til mellom 650 og 750°C ved hjelp av en propanbrenner. I den ene ende tilmates det kontinuerlig et impregnert produkt i en mengde på omtrent 100 kg/time. Oppholdstiden for produktet i den varme sone i ovnen settes til ca. 1 time på vanlig måte. I uttaksenden av ovnen reduseres temperaturen i produktet til mellom 70 og 80°C ved føring gjennom en kjøler hvori veggene kjøles ved hjelp av vannsirkulasjon. Omtrent 95% av molybdenet i utgangsstoffet er nu tilstede i form av natriummolybdat.

Natriummolybdatet oppløses ved vasking av produktet i et sjikt, med en omtrentlig tykkelse på 10 cm, motstrøms på et kontinuerlig beltefilter med en filtreringsoverflate på 1 m². Vaskeenheterne omfatter 6 trinn; det sjette og siste trinn mates med varmt vann av 80°C i en mengde på omtrent 120 l/time. Den konsentrerte oppløsning av natriummolybdatet fjernes ved utgangsenden av det første trinn i en mengde på ca. 104 l/time med et innhold av fra 45-50 g/l molybden i oppløst form. Det vaskede faste produkt, som fjernes fra beltet etter vasking med rent vann i det siste trinn, inneholder omtrent 0,27% molybden i oppløselig form. Således er vaskeutbyttet i størrelsesorden 79%. Oppløsningen som inneholder molybden befris fra suspenderte faststoffer ved filtrering i en filterpresse og tilføres deretter til en første nøytraliseringsreaktor i en konstant hastighet justert til 104 l/time. Samtidig tilføres, ved hjelp av en første doseringspumpe, en HNO₃-oppløsning med HNO₃-konsentrasjon på 53% til reaktoren. Denne reaktor, som har et volum på ca. 150 l, er utstyrt med kjøleinnretninger i form av kjølekappe, fylt med sirkulerende vann, for å holde temperaturen under 20°C. Driften av denne første doseringspumpe styres av en sonde for kontinuerlig pH-måling anbragt i reaktoren, slik at pH-verdien holdes innen området 5,2-5,5. Under disse betingelser er det gjennomsnittlige utløp fra pumpen 8 l/time. Oppløsningen, som er lett uklar på grunn av den begynnende utfelling av aluminiumoksyd, føres til en andre klaringsreaktor med samme volum, der den mottar ytterligere en tilsetning av salpetersyre ved hjelp av en

andre doseringspumpe, styrt i avhengighet av den første slik at den leverer nøyaktig det samme volum salpetersyre som har den samme sammensetning, da disse tas fra det samme reservoir. Temperaturen i denne reaktor holdes under 30°C , igjen ved sirkulasjon av vann gjennom en kjølekappe.

Under disse betingelser gjennompløses aluminiumoksyd, og oppløsningen klares. Oppløsningen føres deretter til en tredje utfellingsreaktor med samme volum som de første to, og som er oppvarmet til 100°C ved føring av damp gjennom en kappe.

Under disse betingelser blir molybdensyre felt ut mens mesteparten av aluminiumet forblir i oppløsning. Et røreverk muliggjør at presipitatet holdes i suspensjon. Suspensjonen blir deretter ført til et rotasjonsfilter på hvilket presipitatet samles og kontinuerlig vaskes med avmineralisert vann inneholdende to volum-% HNO_3 . Presipitatet føres deretter til en varmlufttørker der det oppvarmes til ca. 100°C . Dette presipitat, basert på molybdensyre, har et gjennomsnittlig molybdeninnhold på 61,2%. Aluminiuminnholdet er kun 0,004%. Dette tilsier en tilsynelatende tetthet på 2. Utbyttet av molybden gjenvunnet i form av molybdensyre, beregnet på molybden i avfallsstoffene, utgjør ca. 85%.

Fremgangsmåten som nettopp er beskrevet kan modifiseres uten å gå utenfor oppfinnelsens ramme, spesielt er det mulig i et enkelt trinn å gjennomføre nøytralisering og klaring av oppløsningen inneholdende natriummolybdat ekstrahert ved vasking. I dette tilfelle er det tilstrekkelig å tilføre til en første reaktor en mengde HNO_3 tilsvarende summen av mengdene som suksessivt tilføres i to reaktorer. I dette tilfelle vil man ha mere vanskeligheter med styring av temperaturen i oppløsningen, som ikke må gå vesentlig ut over 30°C for å unngå irreversibel utfelling av aluminium.

Til slutt er det funnet at det under den etterfølgende utfelling av molybdensyre foreligger en større risiko for at molybdensyre skal oppnås i en delvis kolloidal form i hvilken den er meget vanskelig å filtrere. Når surgjøringen i motsetningen til dette utføres i to trinn, dannes det vanligvis et tett presipitat av molybdensyre, noe som er lett å vaske på et filter.

Dette er en vesentlig faktor for oppnåelse av en molyb-

densyre med et meget lavt aluminiuminnhold og som kan benyttes spesielt for fremstilling av meget rent molybdenpulver ved reduksjon med hydrogen.

Eksempel 2

I dette eksempel blir fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomført i henhold til flytdiagrammet i fig. 2.

Katalysatoren som behandles er en brukt katalysator i form av små partikler basert på gamma-aluminiumoksyd, som på forhånd var underkastet en oksyderende røsting under hvilken hydrokarboner, karbon og deler av svovelet ble fjernet. Etter røsting inneholdt denne katalysator 8 vekt-% molybden, 1,5 vekt-% svovel og 2 vekt-% kobolt. 25 kg natriumkarbonatpulver og 150 kg av denne katalysator ble tilført til en rotasjonsblander. Etter 10 min. blanding ble 64 l vann av omgivelsestemperatur tilsatt, fulgt av blanding i ytterligere 15 min. Deretter var natriumkarbonatet og vannet så og si komplett holdt tilbake av katalysatorpartiklene. Katalysatorpartiklene som således var impregnert, ble brent i en rotasjonsovn ved en maksimaltemperatur på 650-750°C ved hjelp av en propanbrenner. Oppholdstiden i den varme sone var omtrent 1 time. Ved uttreden fra ovnen ble produktet avkjølt til en temperatur ca. omgivelsestemperatur, og ble deretter kontinuerlig tilført til den øvre ende av en vertikal-kolonne av stål fylt med omtrent 200 kg katalysatorpartikler, i en mengde på 60-70 kg/time. I denne kolonne ble en strøm av karbondioksydgass sirkulert oppover i en mengde tilsvarende 1 m³/time. Katalysatoren ble også kontinuerlig fjernet ved kolonnebunnen. Oppholdstiden for katalysatorpartiklene i kolonnen er omtrent 3 timer. Denne katalysator behandles deretter på den måte som er beskrevet i eks. 1. For helt og holdent å separere uoppløselige partikler som kan bli suspendert under oppløsningen av natriummolybdatet ved hjelp av varmt vann, spesielt aluminiumoksydpartikler, ble oppløsningsbehandlingen fulgt av filtrering i en filterpresse før den alkaliske oppløsning tilføres til den første nøytraliseringsreaktor for HNO₃-behandling. Etter dette filtreringstrinn viser analyser av oppløsningen at aluminiuminnholdet er mindre enn 0,03 vekt-% beregnet på molybdeninnholdet. Fordi molybdeninnholdet er i størrelsesorden 45-50 g/l Mo, fremgår det således at Al-innholdet er mindre enn 0,015 g/l mot 5-10

g/l i eks. 1. Under disse betingelser er mengdene saltpetersyre, som benyttes i de to etterhverandre følgende nøytraliserings- og klaringsreaktorer, vesentlig redusert, noe som representerer en betydelig innsparelse av reaktanter. Imidlertid er betingelsene, under hvilke syrer tilføres og under hvilke mengdene som tilføres reguleres ved pH-måling i den første reaktor, uforandret. De etterhverandre følgende trinn med utfelling av molybdensyre, fulgt av filtrering, vasking og tørking, er også uforandret.

Molybdensyren som således oppnås er ennå renere, spesielt med henblikk på aluminiuminnholdet, enn det som oppnås ifølge eks. 1. Dette skyldes at utfellingen er gjennomført med en oppløsning hvori aluminiumskonsentrasjonen er flere hundre ganger lavere. Dette er en vesentlig fordel for visse anvendelser av molybdensyren.

Andre utførelsesformer av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er mulige. Spesielt er det mulig å gjennomføre fremgangsmåten på den måte som er beskrevet i eks. 2, mens man opprettholder det opprinnelige trinn med impregnering av katalysatoren med en oppløsning av natriumkarbonat, slik som beskrevet i eks. 1.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for behandling av brukte katalysatorer basert på aktivt aluminiumoksyd inneholdende en eller flere forbindelser av molybden og vanligvis en eller flere andre metallforbindelser for å gjenvinne molybden i form av en i det vesentlige aluminiumfri forbindelse, der den brukte katalysator, etter en forutgående røsting, impregneres med natriumkarbonat og oppvarmes til en temperatur på 600-800°C og deretter vaskes med vann, k a r a k t e r i s e r t v e d at det til den således oppnådde alkaliske oppløsning progressivt tilsettes en mengde salpetersyre som utgjør mellom 1,5 og 2,5 ganger den mengde som er nødvendig for å nå en pH-verdi på fra 5 til 6, mens temperaturen samtidig holdes under 30°C, og ved at den således surgjorte oppløsning hydrolyseres ved en temperatur nær kokepunktet, under utfelling av molybdensyre som deretter skylles og tørkes.

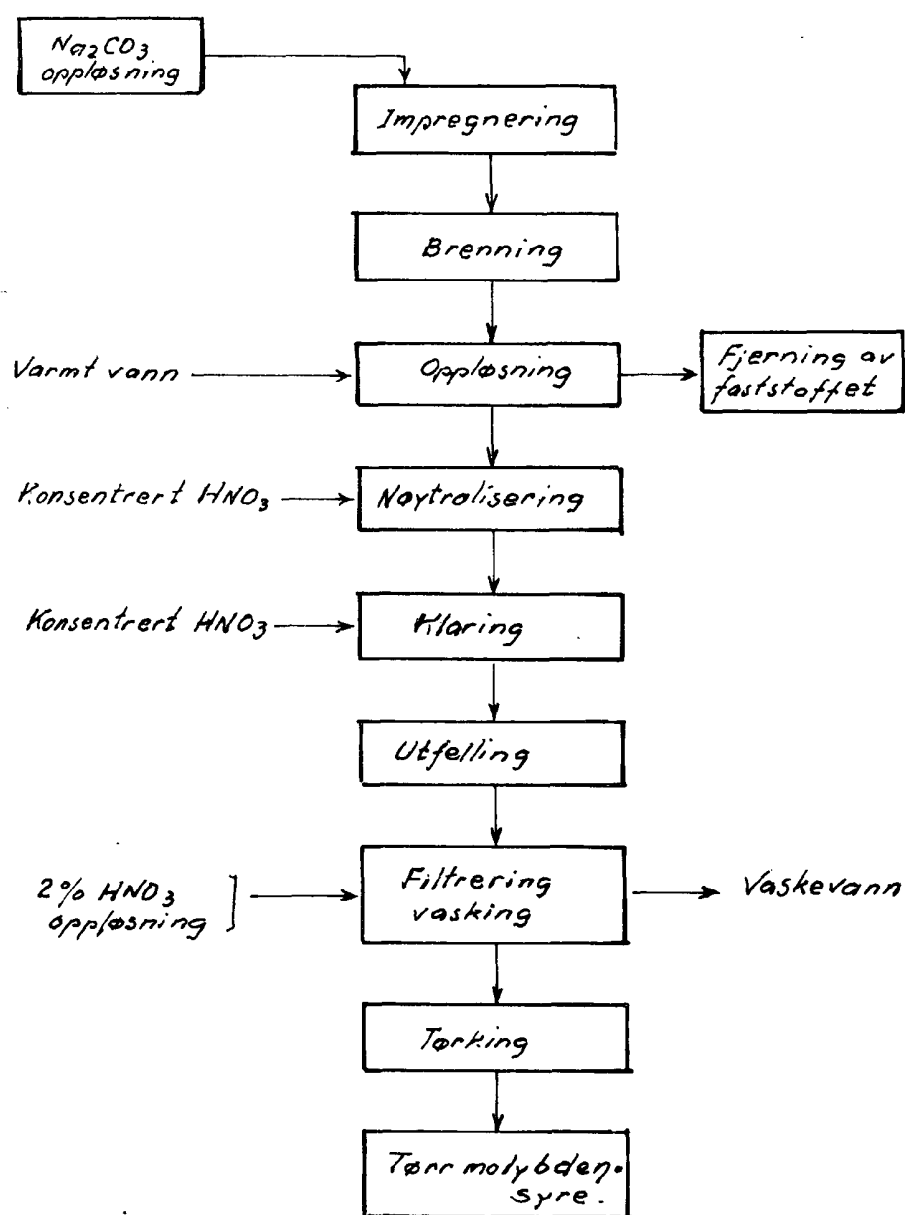
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at brukt katalysator etter behandlingen med natriumkarbonat ved en temperatur på 600-800°C utsettes for påvirkning av karbondioksydgass før vaskingen med vann.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at en strøm av karbondioksydgass føres gjennom produktet ved i det vesentlige omgivelsestemperatur.

4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at salpetersyren tilsettes i 2 trinn: progressiv tilsetning i en første reaktor til den alkaliske oppløsning inneholdende molybden av en slik mengde salpetersyre at pH-verdien når en verdi mellom 5 og 6, mens samtidig temperaturen i oppløsningen holdes under 30°C, og deretter i en andre reaktor progressivt å tilsette til oppløsningen fra den første reaktor en mengde salpetersyre i det vesentlige lik +20% av den som ble tilsatt i den første reaktor mens temperaturen i oppløsningen holdes under 30°C.

150274

FIG. 1



150274

FIG. 2

