

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65929

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.I.1969 (P 131 172)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15. XI. 1972

Kl. 12n,39/00

MKP C01g 39/00

UKD

Twórca wynalazku: Teofil Mikulski

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób odzyskiwania molibdenu ze zużytego katalizatora molibdenowo-kobaltowego do hydrorafinacji olejów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania molibdenu ze zużytego katalizatora stosowanego do hydrorafinacji olejów. Katalizator ten otrzymuje się przez nasycenie roztworem soli molibdenu i kobaltu żelę wodorotlenku glinowego sformowanego w postaci granulek a następnie wyprażeniu go w odpowiedniej temperaturze. Zawartość molibdenu w katalizatorze wynosi około 12—14%, natomiast kobaltu około 1—1,5%.

Podczas prowadzenia procesu uwodorniania wskutek działania różnych czynników fizycznych (temperatury, rekrystalizacji) i chemicznych (zatrucia) aktywność katalizatora maleje, w związku z czym zachodzi konieczność odzysku wymienionych metali.

Znane i stosowane sposoby odzyskiwania molibdenu z zużytych katalizatorów molibdenowo-kobaltowych polegają na prażeniu granulek katalizatora w temperaturze około 600°C w celu usunięcia resztek olejów, oraz przeprowadzenia ewentualnie obecnych siarozków molibdenu i kobaltu w tlenki a następnie w temperaturze 800—850°C odsuśmowanie tlenku molibdenu (MoO_3). Pozostały w granulacie tlenek kobaltu ługuje się za pomocą roztworów kwasu solnego lub siarkowego.

Inna metoda odzyskiwania molibdenu z katalizatora molibdenowo-kobaltowego polega wyłącznie na ługowaniu molibdenu z wyprażonego granulatu katalizatora za pomocą wodnych roztworów sody, wodorotlenku sodowego lub amoniaku, a następnie

2

zagęszczaniu odpowiednich roztworów i krystalizacji soli.

Ponadto molibden i kobalt można odzyskiwać przez rozpuszczenie granulek zużytego katalizatora w kwasie solnym, a następnie wydzieleniu obu pierwiastków na drodze ekstrakcji za pomocą odpowiednich ekstrahentów.

Przedstawione metody odzysku molibdenu wymagają stosowania aparatury o dużej pojemności, a przy ługowaniu za pomocą amoniaku z uwagi na lotność odczynnika, zachodzi konieczność posługiwania się aparaturą ciśnieniową. Inną wadą jest konieczność odparowywania dużych ilości roztworu, a następnie rozdzielanie związków molibdenu od kobaltu. Nie bez znaczenia jest konieczność dokładnego oddzielenia jonów sodowych (przy ługowaniu roztworami sody lub wodorotlenku sodowego), które są trującą tego katalizatora.

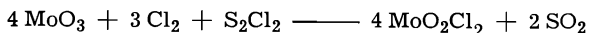
Celem wynalazku jest odzyskiwanie molibdenu z katalizatora na drodze suchej.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie metody chlorowania zużytego katalizatora za pomocą gazowego chloru nasyconego parami chloru siarki (S_2Cl_2) w ilości 1,5—2,5 g/l w stosunku do chloru. W tych warunkach obecny w granulku katalizatora tlenek molibdenu (MoO_3) zostaje schlorowany w wyniku czego powstaje tlenochlorek molibdenu (MoO_2Cl_2) oraz SO_2 , a dzięki dużej różnicy temperatur sublimacji tlenochloru molibdenu i chloru kobaltu następuje pełne rozdzielanie obu metali.

Badania nad odzyskiem molibdenu z zużytego katalizatora wykonywano w skali laboratoryjnej stosując próbki około 10 g.

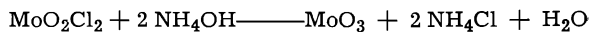
Sposobem według wynalazku postępuje się następująco: Zużyty katalizator umieszcza się w chloratorze obudowanym spiralą grzejącą i azbestem. Następnie po ogrzaniu do temperatury 200—250°C przez warstwę katalizatora przepuszcza się strumień powietrza aż do odpędzenia lotnych produktów, po czym podnosi temperaturę do 320—350°C i przez chlorator z katalizatorem przepuszczano z szybkością 950—1000 ml/godzinę mieszaninę chloru, chlorku siarki i powietrza, zachowując stosunek chloru do powietrza jak: 1:1. Gazy pobiera się z butli, przepuszcza przez płuczki, wskaźniki przepływu i mieszalnik oraz przez urządzenie służące do nasycania gazów parami chlorku siarki. W wyniku reakcji natychmiast po włączeniu strumienia gazów obserwuje się obfite wydzielanie tlenochlorku molibdenu (MoO_2Cl_2), który gromadzi się na chłodnych ściankach chloratora poza strefą grzejącą. Związek ten odznacza się niską temperaturą sublimacji (około 160°C) i jedynie konieczność pełnego wydobywania molibdenu warunkuje prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze. Reakcję uważa się za zakończoną (po około 40—50 minutach), gdy zamiast SO_2 oraz tlenochlorku molibdenu wydzielają się wolny chlor.

Przebieg reakcji chlorowania jest następujący:



Po wyłączeniu dopływu chloru przez aparaturę przepuszcza się powietrze, aż do usunięcia resztek chloru. W celu otrzymania tlenku molibdenu

(MoO_3) otrzymany tlenochlorek rozpuszcza się w minimalnej ilości 20% roztworu wody amoniakalnej, sączy a następnie odparowuje i praży w temperaturze około 350—380°C aż do pełnego usunięcia chlorku amonu.



W pozostałości po chlorowaniu stwierdzono jedynie śladowe ilości molibdenu. Pozostały kobalt można wydobyć z granitu jedną z poprzednio opisanych metod.

Przedstawiona metoda odzyskiwania molibdenu z zużytego katalizatora na drodze chlorowania ma tę zaletę, że pozwala na całkowity odzysk molibdenu w stosunkowo niskiej temperaturze, w aparaturze o niewielkich rozmiarach, przy pomocy łatwo dostępnych surowców pomocniczych, a także bez konieczności odparowywania dużych ilości roztworów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania molibdenu ze zużytego katalizatora molibdenowo-kobaltowego do hydrowydzielnic olejów, **znamienny tym**, że zużyty katalizator umieszcza się w chloratorze i po odpędzeniu z niego lotnych związków w temperaturze 200—250°C chloruje się za pomocą strumienia chloru gazowego i par chlorku siarki doprowadzonych do ilości 1,5—2,5 g/litr w stosunku do chloru, w temperaturze 320—350°C, w wyniku czego następuje schlorowanie oraz odsublimumowanie molibdenu w postaci tlenochlorku molibdenu (MoO_2Cl_2).

Errata

Na stronie 2, w łamie 4, wiersz 11 od góry
jest: z granitu
powinno być: z granulatu