

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juni 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/071409 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01G 39/00 (2006.01) *C01G 39/02* (2006.01)
- (74) Anwalt: **CLAUSWITZ, Kai-Uwe**; Im Schleeke 78-91,
38642 Goslar (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/064951
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. November 2008 (04.11.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2007 058 465.4
4. Dezember 2007 (04.12.2007) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder: **SCHMOLL, Josef** (verstorben).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHIMROSCZYK, Brigitte** [DE/DE]; Siedlung 4, 38871 Stapelburg (DE). **EBELING, Gisbert** [DE/DE]; Hindenburgplatz 5, 38644 Goslar (DE). **HENZE, Jörg** [DE/DE]; August-Grothenne-Str. 45, 38685 Langelshelm (DE).
- Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*



WO 2009/071409 A1

(54) Title: METHOD FOR SOLUBILIZING MOLYBDENUM OXIDE CONCENTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFSCHLIESSEN VON MOLYBDÄNOXIDKONZENTRATEN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for solubilizing poorly soluble molybdenum oxide concentrates under oxidizing conditions in basic media.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufschließen von schwerlöslichen Molybdänoxidkonzentrat unter oxidierenden Bedingungen in basischen Medien.

Verfahren zum Aufschließen von Molybdänoxidkonzentraten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufschließen von schwerlöslichen
5 Molybdänoxidkonzentraten unter oxidierenden Bedingungen in basischen Medien.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene molybdänhaltige Rohstoffe bekannt. Sie unterscheiden sich nur geringfügig im Molybdängehalt und der Gangartzusammensetzung. Das Massenverhältnis der Molybdänoxide ist jedoch sehr
10 unterschiedlich. Es gibt Molybdän-Rohstoffqualitäten, die bis zu 50% Molybdändioxid (MoO_2) und andere schwerlösliche Molybdän-Suboxide, z.B. Mo_4O_{11} , enthalten. Diese Rohstoffe werden heute überwiegend in der Stahlindustrie eingesetzt, da die hydrometallurgische Umarbeitung solcher Molybdän-Rohstoffe zu hochwertigen Molybdän-Verbindungen und schließlich zu Molybdän-Metall unter wirtschaftlichen
15 Bedingungen nicht gegeben ist.

Bei der Herstellung von Molybdän und Molybdän-Verbindungen in der chemischen Industrie werden zur Zeit ausschließlich Rohstoffe eingesetzt, die einen sehr hohen Molybdäntrioxidanteil (MoO_3) aufweisen und in wässrigen Medien sehr gut löslich sind. In Anbetracht knapp werdender hochwertiger Rohstoffe und steigender Rohstoffpreise
20 ist jegliche Möglichkeit des Einsatzes von alternativen Rohstoffen für die Molybdän-Gewinnung, die einen wirtschaftlichen Vorteil ergeben, zu untersuchen.

In den meisten Fällen dient Molybdänit (MoS_2) als Molybdän-Quelle. Molybdänit wird üblicherweise durch oxidierende Röstung in Molybdänoxid überführt. Die so erhältlichen Molybdänoxide, auch technische Molybdänoxide genannt, werden nach
25 den bekannten Verfahren aufgeschlossen.

DE 2162065 beschäftigt sich mit einem Verfahren zum Reinigen und Aufschließen von gerösteten Molybdänkonzentraten, nachfolgend auch technische Molybdänoxide genannt. Dabei wird das technische Molybdänoxid mit einer Salpetersäure behandelt, die Ammoniumnitrat (NH_4OH) enthält. Der Gehalt an freier Salpetersäure bewirkt eine
30 ausreichende Absenkung der Verunreinigungen und den weiteren Aufschluss der Mo-Verbindungen, so dass beim anschließenden Lösen in NH_4OH oder NaOH eine vergleichsweise geringere Menge Löserückstand mit vergleichsweise geringerem Molybdängehalt anfällt als beim Lösen von unbehandeltem Molybdänkonzentrat.

35 Ein ähnliches Verfahren wird in US 4 525 331 beschrieben. Auch hier wird mit einem Salpetersäure(HNO_3)-Überschuss gearbeitet, um zum einen eine bessere Löslichkeit

der Verunreinigungen zu erzielen und zum anderen Reste von Mo(IV) in Mo(VI) zu oxidieren. Der Feststoff wird anschließend in NH_4OH gelöst.

5 In US 4 596 701 wird vorgeschlagen, die Molybdän-Oxide mit einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und Ammoniumperoxodisulfat aufzuschließen, um die Verunreinigungen besser zu lösen. Des Weiteren oxidiert das Peroxodisulfat noch vorhandenes Mo(IV) zu Mo(VI), so dass im nachfolgenden Löseschritt mit NH_4OH eine bessere Molybdänausbeute erzielt wird.

10 Ein anderer Prozess zur Herstellung von hochreinem Alkalimolybdat, welcher in US 4046852 beschrieben ist, sieht vor, das geröstete Molybdänkonzentrat in einem 1. Schritt mit Mineralsäuren zu vermischen, wobei die Mineralsäure im stöchiometrischen Überschuss bezogen auf die Verunreinigungen eingesetzt wird. In einem 2. Schritt wird die so entstandene Suspension im Autoklaven zwischen 150°C und 350°C in
15 Gegenwart von freiem Sauerstoff behandelt, wobei Verunreinigungen in Lösung gehen und Mo-Suboxide in MoO_3 überführt werden. Im 3. Schritt wird der abgetrennte Feststoff in Alkalihydroxid gelöst.

20 DE 2345673 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Molybdänoxid und Ammoniummolybdat, wobei das Molybdänoxidkonzentrat zuerst mit einer wässrigen Ammoniumhydroxidlösung zur Erzeugung einer Suspension behandelt wird. Die so erhaltene Suspension wird dann in Anwesenheit von freiem Sauerstoff, der
25 ausreicht den überwiegenden Anteil der Molybdänoxide in lösliche Ammoniummolybdat-Verbindungen zu überführen, digeriert. Der Rückstand, der noch Molybdänanteile aufweist, wird nochmals mit einer wässrigen alkalischen Lösung, die Natriumhypochlorid enthält, bei pH 9 bis pH 10 gelaugt, um die restlichen Molybdän-Anteile zu lösen.

Bei den oben genannten Verfahren steht die Abtrennung der Verunreinigungen beim
30 Aufschluss des gerösteten Molybdänkonzentrats im Vordergrund. Reagenzüberschuss oder Zusatz von Oxidationsmitteln bezieht sich vordergründig auf die Menge der im Molybdänoxid nachgewiesenen Verunreinigungen. Die Erhöhung der Mo-Löseausbeute beim Aufschluss von Molybdänkonzentrat durch Oxidation der Mo-Suboxide während des Aufschlussprozesses wird als Nebeneffekt erwähnt. Es wird nur
35 soviel Molybdän-Suboxid zu MoO_3 oxidiert, wie der Stöchiometrie der eingesetzten Menge an Oxidationsmittel entspricht.

Bei Einsatz von freiem Sauerstoff als Oxidationsmittel wird im Autoklaven bei mindestens 150°C und einem Druck von etwa 7 bar gearbeitet. Bei drucklosem Aufschluss von Molybdänkonzentraten mit NH_4OH in Anwesenheit von freiem Sauerstoff muss in mehreren Schritten gearbeitet werden, um eine zufrieden stellende Molybdänausbeute zu erzielen.

Bei allen vorbenannten Verfahren werden Ausgangsstoffe eingesetzt, die entweder einen sehr hohen Anteil an in wässrigen Medien löslichem Molybdäntrioxid (MoO_3) enthalten, oder ausschließlich aus einem verunreinigten Molybdäntrioxid bestehen.

Ausgehend vom Stand der Technik ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen, welches es ermöglicht, Molybdänoxidkonzentrate mit einem hohen Anteil an schwerlöslichen Molybdänoxiden von bis zu 50% und darüber in einem einstufigen Prozess mit Ausbeuten von größer 98 % aufzuschließen.

Die Erfindung beruht auf einer überraschenden Erkenntnis, dass die schwerlöslichen Molybdänoxidkonzentrate in wässriger Suspension mit Hydroxiden der Alkalimetalle (Lauge) unter gleichzeitiger Einleitung eines Oxidationsmittels nahezu vollständig aufgeschlossen werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zum Aufschließen von schwerlöslichen Molybdänoxidkonzentraten, enthaltend folgende Schritte:

- a) Suspendieren des schwerlöslichen Molybdänoxidkonzentrates in einer wässrigen Lösung ,
- b) Zudosieren von Lauge der Alkalimetalle ausgewählt aus der Gruppe (Na, K, Li) und/oder deren Mischungen in die Suspension aus Schritt a) und Einstellung eines gewünschten pH-Wertes, unter Rühren, wobei gleichzeitig ein Oxidationsmittel eingeleitet wird, und
- d) Erzeugung eines molybdänhaltigen Produktes, welches mindestens 98 % des eingesetzten Molybdäns, enthält.

Bei dem technischen Molybdäntrioxid handelt es sich um ein Gemisch bestehend aus MoO_3 und schwerlöslichen MoO_2 , Mo_4O_{11} mit einem Anteil an MoO_2 , Mo_4O_{11} von 2 bis

65 Gew. %. Üblicherweise enthält das technische Molybdänoxid bis zu 50 Gew. % an schwerlöslichen Molybdänoxiden. Die technischen Molybdänoxide können bis zu 40, 30 bzw. bis zu 20 Gew. % der schwerlöslichen Molybdänoxide enthalten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Molybdänoxidkonzentrate
5 zunächst im Wasser, bevorzugt im deionisierten (vollentsalzten) Wasser suspendiert. Danach wird eine Alkalilauge mit einer Konzentration von bis zu 50 Gew. %, bevorzugt bis zu 45 Gew. %, besonders bevorzugt bis zu 40 Gew. % hinzugeführt bis sich ein gewünschter pH-Wert einstellt und gleichzeitig unter Rühren ein Oxidationsmittel so eingeleitet, dass eine besonders homogene Verteilung im ganzen Reaktionsraum
10 gewährleistet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den aus dem Stand der Technik bekannten Rührreaktoren durchgeführt werden. Wichtig ist dabei, dass die Strömungsverhältnisse so eingestellt werden, dass eine optimale Verteilung des Oxidationsmittels in der Suspension im Reaktor gewährleistet ist. Das Oxidationsmittel kann an jeder Stelle des
15 Reaktors bevorzugt unmittelbar unterhalb des Rührorgans zudosiert werden. Zur Erzielung einer homogen durchmischten Reaktionszone im Reaktor können alle gängigen Rührertypen (Flügelrührer, Scheibenrührer, Propellerrührer) verwendet werden. Dabei kann die Rührgeschwindigkeit bis zu 3000 UpM, bevorzugt bis zu 2000 UpM erreichen. Besonders gute Ergebnisse werden bei Einsatz eines Scheibenrührers
20 bei einer Rührgeschwindigkeit von bis zu 1000 UpM erreicht. Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich (chargenweise) oder kontinuierlich betrieben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass als Oxidationsmittel Gase aus der Gruppe Luft, Sauerstoff, Ozon und/oder deren Mischungen eingesetzt werden. Die gasförmigen Oxidationsmittel
25 können an jeder Stelle in den Reaktor, bevorzugt jedoch unterhalb des Rührorgans eingeleitet werden.

Gute Aufschlussergebnisse werden erzielt, wenn eine mikrofeine Verteilung der Gasbläschen in der Suspension vorliegt. Dies kann durch den Einsatz eines Flügelrührers z.B. (Phasejets der Firma Ekato) erreicht werden. In dieser
30 Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann schon nach einer Reaktionsdauer von 6 Stunden bei einem pH-Wert von 9 eine Mo-Ausbeute von 98% erzielt werden. Bei pH-Werten von ≥ 12 verringert sich die Reaktionsdauer auf ≤ 3 h. Als Oxidationsmittel können auch flüssigförmige Verbindungen wie Wasserstoffperoxid, Peroxodisulfate der Alkalimetalle und/oder deren Mischungen eingesetzt werden.

35 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Menge des hinzugefügten Oxidationsmittels mindestens der stöchiometrischen Menge bezogen

auf das MoO_3 beträgt. Besonders bevorzugt beträgt die Menge des Oxidationsmittels mindestens eine Mehrzahl der stöchiometrischen Menge bezogen auf MoO_3 .

Die stöchiometrische Menge kann mindestens das 2-fache, bevorzugt mindestens das 3-fache betragen.

- 5 In Abhängigkeit vom Gehalt an schwerlöslichen Molybdänoxiden im Molybdänoxidkonzentrat kann ein gewünschter pH-Wert in der Reaktionszone des Reaktors eingestellt werden. Bevorzugt beträgt der pH-Wert mindestens 8, besonders bevorzugt mindestens 10, insbesondere bevorzugt mindestens 11.

Der Aufschluss von Molybdänoxidkonzentraten in der Suspension erfolgt bei
10 Temperaturen, die ausreichend sind, um die schwerlösliche Molybdänoxide in MoO_3 und anschließend in ein Molybdat, z.B. Natriummolybdat zu überführen. Bevorzugt beträgt die Temperatur mindestens 30°C , besonders bevorzugt mindestens 50°C , insbesondere bevorzugt mindestens 60°C . In einer weiteren bevorzugten Ausführung des Verfahrens beträgt die Temperatur mindestens 70°C . Die höchste
15 Aufschlussgeschwindigkeit wird erreicht, wenn die Temperatur mindestens 80°C , bevorzugt mindestens 90°C beträgt. Die nach dem Aufschluss erhältlichen molybdänhaltigen Produkte werden nach den bekannten Verfahren zu Endprodukten, z.B. Molybdänsäure, Molybdän-Metall, Molybdän-Salzen umgearbeitet.

- 20 Die Erfindung wird weiterhin durch folgende Beispiele erläutert.

25

30

35

Beispiele

Beispiel 1

5 In einen beheizbaren 4 Liter Rührreaktor wurden 2,1 Liter vollentsalztes (VE) Wasser eingefüllt. Unter Rühren wurden 1790 g technisches Molybdänoxid mit einem Mo-Gehalt von 62 % und einem Anteil an MoO_3 von 60% hinzugefügt, so dass eine homogene Suspension entstanden ist. Der Reaktordeckel mit Belüftungsrohr wurde aufgesetzt. Über ein seitliches Einleitrohr wurde Sauerstoff mit einem Volumenstrom
10 von 100 L/h (Liter/Stunde) in den Rührreaktor eingeleitet. Die Sauerstoff-Zufuhr erfolgte direkt unterhalb des Rührorgans um eine gute Verteilung der Sauerstoffbläschen in der Suspension zu gewährleisten. Das Rührorgan war mit einem Flügelrührer ausgestattet. Die Rührgeschwindigkeit betrug 1675 UpM. Anschließend wurde über eine Pumpe mit Meß- und Regeleinheit kontinuierlich soviel NaOH
15 zugeleitet, bis ein stabiler pH - Wert von 9,0 erreicht wurde. Die Beheizung der Suspension erfolgte über einen Doppelmantel mit externem Heizkreislauf. Die Temperaturregelung erfolgte über ein PT 100 mit Steuerrelais. Die Temperatur wurde über die Gesamtdauer des Aufschlussprozesses mit 90°C konstant gehalten. Nach einer Reaktionsdauer von 6,5 Stunden wurde der Reaktor entleert. Die Suspension
20 wurde anschließend über eine Nutsche abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit VE Wasser gewaschen, so dass keine Mutterlauge im Filterkuchen verblieben ist. Die abfiltrierte Mutterlauge wurde weiter zu Molybdänverbindungen nach bekanntem Stand der Technik verarbeitet.

Der Molybdän-Gehalt im getrockneten Filterkuchen betrug 11 %, was einer
25 Molybdänausbeute von 98 % entsprach.

Beispiel 2

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei soviel NaOH zugeführt
30 wurde, bis ein stabiler pH-Wert von 12 erreicht war. Nach einer Reaktionsdauer von 3,5 h betrug der Molybdän-Gehalt im getrockneten Filterkuchen 7 %, was einer Molybdänausbeute von 99 % entsprach.

Beispiel 3

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei statt Sauerstoff Luft eingeleitet wurde. Nach einer Reaktionsdauer von 9 h betrug der Molybdän-Gehalt im getrockneten Filterkuchen 10 %, was einer Molybdänausbeute von 98 % entsprach.

Beispiel 4

In einen beheizbaren Edelstahltopf mit 2 Liter Nutz- und 4 Liter Gesamtvolumen wurden 0,6 Liter vollentsalztes (VE) Wasser eingefüllt. Unter Rühren wurden 480 g technisches Molybdänoxid mit einem Mo-Gehalt von 62 % mit einem Anteil an MoO_3 von 60% hinzugefügt, so dass eine homogene Suspension entstand. Zu dieser Suspension wurden 400 ml 50 %-ige NaOH zugegeben, bis der pH-Wert 11 erreicht wurde. Über ein seitliches Einleitrohr wurde Luft mit einem Volumenstrom von 350 L/h in den Rührreaktor eingeleitet. Die Luftzufuhr erfolgte direkt unterhalb des Rührorgans um eine gute Verteilung der Luftbläschen in der Suspension zu gewährleisten. Als Rührorgan wurde ein Scheibenrührer eingesetzt. Die Rührgeschwindigkeit betrug 1000 UpM. Zur Vermeidung von Konzentrationsänderungen wurde die Apparatur unter Rückfluss betrieben. Die Beheizung erfolgte mittels außen liegenden Heizbands. Die Suspension wurde auf 90°C erhitzt. Die Temperaturregelung erfolgte über ein PT 100 mit Steuerrelais. Die Luftmenge wurde über ein Schwebekörper-Durchflussmesser (Rotameter) erfasst. Nach einer Reaktionsdauer von 5 h betrug der Molybdän-Gehalt im getrockneten Filterkuchen 3 %, was einer Molybdänausbeute von > 99,5 % entsprach.

25

Beispiel 5

In einen beheizbaren Edelstahltopf mit 2 Liter Nutz- und 4 Liter Gesamtvolumen wurden 0,6 Liter vollentsalztes (VE) Wasser eingefüllt. Unter Rühren wurden 480 g technisches Molybdänoxid mit einem Mo-Gehalt von 62 % mit einem Anteil an Molybdän in Form von MoO_3 von 89% hinzugefügt, so dass eine homogene Suspension entstand. Zu dieser Suspension wurde unter Rühren soviel 50 %-ige NaOH zugegeben bis sich ein pH-Wert von 9,5 eingestellt hat. Die Suspension wurde auf 95°C erhitzt. Dann wurden über einen Zeitraum von 1 h 150 g 30%-ige H_2O_2 -Lösung zudosiert. Der pH-Wert von 9,5 wurde während dieser Zeit durch weitere Zugabe von NaOH konstant gehalten.

35

Die H_2O_2 - Zufuhr erfolgte direkt unterhalb des Rührorgans um eine gute Verteilung in der Suspension zu gewährleisten. Als Rührorgan wurde ein Scheibenrührer eingesetzt. Die Rührgeschwindigkeit betrug dabei 1000 UpM. Zur Vermeidung von Konzentrationsänderungen wurde die Apparatur unter Rückfluss betrieben. Die Beheizung erfolgt mittels außen liegenden Heizbands. Die Temperaturregelung erfolgte über ein PT 100 mit Steuerrelais. Nach der Reaktionsdauer von 1 h betrug der Mo-Gehalt im getrockneten Filterkuchen 7 %, was einer Mo-Ausbeute von 98 % entsprach.

10

15

20

25

30

35

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zum Aufschließen von schwerlöslichen Molybdänoxidkonzentraten enthaltend folgende Schritte:
- a) Suspendieren des molybdänhaltigen Ausgangsstoffes in einer wässrigen Lösung ,
- 10 b) Zudosieren von Lauge der Alkalimetalle ausgewählt aus der Gruppe (Na, K, Li) und/oder deren Mischungen in die Suspension aus Schritt a) und Einstellung eines gewünschten pH-Wertes unter Rühren, wobei gleichzeitig ein Oxidationsmittel eingeleitet wird,
- 15 d) Erzeugung eines molybdänhaltigen Produktes, welches mindestens 98 % des eingesetzten Molybdäns enthält.
2. Verfahren nah Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Gase aus der Gruppe Luft, Sauerstoff, Ozon und/oder deren Mischungen eingesetzt werden.
- 20 3. Verfahren nah Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel flüssigförmige Verbindungen aus der Gruppe Wasserstoffperoxid, Peroxidisulfate der Alkalimetalle und/oder deren Mischungen eingesetzt werden.
- 25 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des zugeführten Oxidationsmittels mindestens der stöchiometrischen Menge bezogen auf Molybdän(III)oxid beträgt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
- 30 das die Menge des zugefügten Oxidationsmittels mindestens der Mehrzahl der stöchiometrischen Menge bezogen auf Molybdän(III)oxid beträgt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Suspension mindestens 8 beträgt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Suspension mindestens 11 beträgt.

5 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension auf eine Temperatur von mindestens 50°C erhitzt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension auf eine Temperatur von mindestens 80°C erhitzt wird.

10 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension auf eine Temperatur von mindestens 90°C erhitzt wird.

15

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/064951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G39/00 C01G39/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 23 45 673 A1 (AMERICAN METAL CLIMAX INC) 11 April 1974 (1974-04-11) page 4, line 14 - page 5, line 20 page 10, line 24 - page 12, line 19 page 13, line 16 - page 14, line 16 page 22, line 7 - page 23, line 10; figure 1 page 14, line 18 - page 15, line 11	1-10
Y	US 2005/019247 A1 (BALLIETT ROBERT W [US] ET AL) 27 January 2005 (2005-01-27) paragraph [0030] - paragraph [0033]; claim 55; example 2	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 Januar 2009		Date of mailing of the international search report 05/02/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2008/064951

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2345673	A1 11-04-1974	BE 805289 A1 CA 1011534 A1 FR 2200363 A1 NL 7312861 A US 3829550 A	16-01-1974 07-06-1977 19-04-1974 27-03-1974 13-08-1974
US 2005019247	A1 27-01-2005	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/064951

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01G39/00 C01G39/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 23 45 673 A1 (AMERICAN METAL CLIMAX INC) 11. April 1974 (1974-04-11) Seite 4, Zeile 14 - Seite 5, Zeile 20 Seite 10, Zeile 24 - Seite 12, Zeile 19 Seite 13, Zeile 16 - Seite 14, Zeile 16 Seite 22, Zeile 7 - Seite 23, Zeile 10; Abbildung 1 Seite 14, Zeile 18 - Seite 15, Zeile 11 -----	1-10
Y	US 2005/019247 A1 (BALLIETT ROBERT W [US] ET AL) 27. Januar 2005 (2005-01-27) Absatz [0030] - Absatz [0033]; Anspruch 55; Beispiel 2 -----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Januar 2009	05/02/2009

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Siebel, Eric
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

.PCT/EP2008/064951

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2345673	A1 11-04-1974	BE 805289 A1	16-01-1974
		CA 1011534 A1	07-06-1977
		FR 2200363 A1	19-04-1974
		NL 7312861 A	27-03-1974
		US 3829550 A	13-08-1974

US 2005019247	A1 27-01-2005	KEINE	
