



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

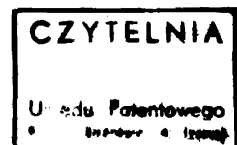
Int. Cl.³ B01J 23/92

Zgłoszono: 84 07 26 (P. 248940)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 06 04

Opis patentowy opublikowano: 1987 09 30



Twórcy wynalazku: Jerzy Grzechowiak, Władysław Grysiewicz, Aleksander Ostrowski,
Bohdan Radomyski, Jerzy Walendziewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wydzielania glinu i molibdenu ze zużytych katalizatorów zawierających obok glinu molibden, kobalt, nikiel i żelazo

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania glinu i molibdenu ze zużytych katalizatorów zawierających, obok glinu, molibden, kobalt, nikiel i żelazo stosowanych w procesie hydroodsiarczania benzen i olejów napędowych.

Z polskiego opisu patentowego nr 124937 znany jest sposób odzyskiwania molibdenu ze zużytych katalizatorów molibdenowo-kobaltowych. Polega on na tym, że zużyty katalizator molibdenowo-kobaltowy, zawierający około 10% wagowych molibdenu, ługuje się 20% roztworem obojętnego węglanu amonu w temperaturze około 363 K w czasie od 1,5 do 2,5 godzin, przy stosunku fazy stałej do ciekłej 1:5. Z otrzymanego w wyniku reakcji roztworu molibdenianu amonu wytrąca się kwas molibdenowy za pomocą kwasu azotowego przy pH 3.

Niedogodnością tej metody jest, że pozwala na odzyskanie tylko molibdenu, bez kobaltu i to pracując z gorącym roztworem zawierającym amoniak, co wymaga szczelnej aparatury zarówno do ługowania jak i filtracji.

Znany jest z innego opisu patentowego PRL nr 123436 sposób odzyskiwania molibdenu polegający na spiekaniu katalizatora ze stężonym kwasem siarkowym w stosunku wagowym 1:2 w temperaturze 373-473 K, a następnie ługowaniu uzyskanego spieku wodą. Do otrzymanego roztworu dodaje się amoniak aż do osiągnięcia pH 4,5, w celu usunięcia żelaza i glinu. Domieszki te wytrącają się w postaci wodorotlenków. Następnie podnosi się wartość pH roztworu do 9 i przepuszcza przez niego siarkowodor, w wyniku czego wytrąca się siarczek molibdenu.

Niedogodnością tego sposobu jest, że w wyniku spiekania katalizatora z kwasem siarkowym otrzymuje się spiek twardy, bardzo trudny w większej ilości, do dalszej przeróbki. Ponadto odzyskuje się w tej metodzie też tylko molibden.

Wynalazek dotyczy sposobu wydzielania glinu i molibdenu ze zużytych katalizatorów zawierających obok glinu molibden, kobalt, nikiel i żelazo, polegającego na ługowaniu rozdrobnionego katalizatora i procesach rozdzielania.

Istotą wynalazku jest to, że ługowanie prowadzi się 20-50% roztworem wodorotlenku sodu, stosując go w ilości 1,1-1,5 części masowych na 1 część masową katalizatora, w temperaturze 420-470 K, a następnie od nierozpuszczonej części katalizatora oddziela się roztwór zawierający

glinian i molibden sodu, do którego wprowadza się kwas azotowy lub kwas azotowy i kwas siarkowy, po czym oddziela wytrącony wodorotlenek glinu, a filtrat ekstrahuje 5-25% kwasem fosforoorganicznym w rozpuszczalniku organicznym, najkorzystniej nafcie i wydziela związki molibdenu reekstrahując 1-5% wodnym roztworem azotanu amonu i stężonym roztworem amoniaku, po czym znowu wydziela związki molibdenu kwasem azotowym przy pH 0-2 w temperaturze 340 K.

W sposobie według wynalazku odzyskuje się 95-98% molibdenu i wodorotlenku glinu, i to w stanie umożliwiającym stosowanie ich do produkcji nowego katalizatora używanego w procesie hydroodsiarczynywania benzyn i olejów napędowych. Wykorzystanie związków glinu, zawierających molibden, do produkcji katalizatora eliminuje konieczność dodatkowej operacji rozdzielu związków molibdenu od glinu i ułatwia wprowadzenie aktywnych składników do nośnika.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. 1,5 kg katalizatora $\text{NiO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ o składzie: 15,5% masowych MoO_3 , 4% masowych NiO , 79,5% masowych Al_2O_3 , 0,9% masowych Fe_2O_3 rozdrabnia się i ługuje w temperaturze 450° K przy ciśnieniu 1,8 MPa w czasie 3 godzin 30% roztworem wodorotlenku sodu stosując go w ilości 1,4 części masowych na 1 część masową katalizatora. Po zakończeniu procesu ługowania otrzymany roztwór rozcieńcza się wodą, po czym oddziela roztwór zawierający glinian i molibdenian sodu od nierozpuszczonej części katalizatora, którą stanowią tlenki kobaltu, żelaza i glinu. Przeprowadzona na tym etapie analiza chemiczna roztworu i ciała stałego wykazała, że rozpuszczeniu ulegało 99,3% masowych MoO_3 i 82,4% masowych nośnika. Następnie z roztworu glinianu i molibdenianu sodu wytrąca się wodorotlenek glinowy, bemit 25% HNO_3 przy pH 8-9 i w temperaturze 345±5 K. Wytrącony osad filtruje się, myje, suszy i otrzymuje 1,1 kg wodorotlenku glinowego o zawartości MoO_3 3,4% masowych, Na_2O 0,08% masowych, Fe 0,03% masowych, gęstości nasypowej 0,280 kg/dm³ i porowatości 0,710 dm³/9kg. Oddzielony natomiast filtrat w ilości 37,5 dm³, o stężeniu 5,2 g MoO_3 /dm³ ekstrahuje się 10% roztworem kwasu dwu-2-etyloheksylofosforowego D2EHFA w nafcie, a następnie uzyskany ekstrakt reekstrahuje się wodnym roztworem azotanu amonowego i amoniaku. Otrzymuje się 5,9 dm³ reekstraktu o stężeniu 32,1 g MoO_3 /dm³, do którego dodaje się, w temperaturze 343 K, 0,2 kg stężonego HNO_3 do osiągnięcia pH 1,2, po czym oddziela z uzyskanego produktu filtrat zawierający 3,05 g MoO_3 /dm³, który zwraca się do ekstrakcji, osad natomiast myje się i suszy. Otrzymuje się 0,18 kg katalizatora molibdenowego.

Przykład II. 150 kg katalizatora $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ składającego się z 17,7% masowych MoO_3 , 1,6% masowych CoO , 78% masowych Al_2O_3 , 0,62% masowych Fe_2O_3 i 1,16% masowych SO_3 rozdrabnia się i ługuje 30% roztworem wodorotlenku sodowego stosując go w ilości 1,14 części masowych na 1 część masową katalizatora. Analiza chemiczna ciała stałego i cieczy, przeprowadzona po tym procesie, wykazała, że rozpuszczone zostało 99,1% masowych MoO_3 oraz 83,1% masowych tlenku glinu. Do otrzymanego roztworu glinianu i molibdenianu sodu wprowadza się następnie, w temperaturze 343±5 K, 25% kwas azotowy aż do osiągnięcia pH 8-9, po czym filtruje się, a oddzielony w ten sposób osad myje się i suszy. Otrzymuje się 115 kg wodorotlenku glinowego o gęstości nasypowej 335 kg/m³, porowatości 0,683 dm³/kg, zawierającego 4,6% masowych MoO_3 , 0,05% masowych Na_2O , 0,25% masowych Fe . Filtrat natomiast, po odzieleniu wodorotlenku glinowego, ekstrahuje się 10% roztworem D2EHFA w nafcie. Ekstrakcji poddaje się 2 m³ filtratu o pH 0,64 i stężeniu MoO_3 4,51 g/dm³. Po ekstrakcji, uzyskaną fazę organiczną reekstrahuje się 1% roztworem azotanu amonowego i stężonego amoniaku. Uzyskuje się 289 dm³ reekstraktu o zawartości 30,6 g MoO_3 /dm³. Do uzyskanego roztworu molibdenianu dodaje się, w temperaturze 343 K, 8,5 kg stężonego HNO_3 aż do uzyskania pH 0,9. Po filtracji osad myje się i suszy. Otrzymuje się 8,9 kg kwasu molibdenowego, natomiast filtrat zawierający około 3 g MoO_3 /dm³, zwraca się do reekstrakcji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania glinu i molibdenu ze zużytych katalizatorów zawierających obok glinu molibden, kobalt, nikiel i żelazo, polegający na ługowaniu rozdrobnionego katalizatora i procesach rozdzielu, **znamienny tym**, że ługowanie prowadzi się 20-50% roztworem wodorotlenku sodu stosując go w ilości 1,1-1,5 części masowych na 1 część masową katalizatora, w temperaturze

420-470 K, a następnie z procesu ługowania oddziela się roztwór zawierający glinian i molibdenian sodu, do których wprowadza się kwas azotowy lub kwas azotowy i kwas siarkowy, po czym oddziela się wytrącony wodorotlenek glinu, filtrat ekstrahuje 5-25% roztworem kwasu fosforooorganicznego w rozpuszczalniku organicznym i wydziela się związki molibdenu reekstrahując 1-5% roztworem wodnym azotanu amonowego i stężonym roztworem amoniaku i następnie znów wydziela związki molibdenu kwasem azotowym przy pH-2 w temperaturze do 340 K.