



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

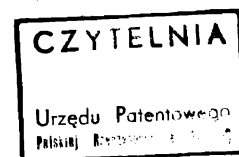
Int. Cl. ³B01J 23/92

Zgłoszono: 84 07 26 (P. 248941)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 06 04

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 28



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

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska
Wrocław (Polska)

**Sposób wydzielania glinu, żelaza, kobaltu i niklu
ze zużytych katalizatorów zawierających metale grupy żelaza
i ewentualnie molibden na nośniku glinowym**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania glinu, żelaza, kobaltu i niklu ze zużytych katalizatorów zawierających metale grupy żelaza i ewentualnie molibden na nośniku glinowym stosowanych w procesach przeróbki benzyn i olejów.

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 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 polskiego opisu patentowego nr 123 436 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 odzyskiwania składników ze zużytych katalizatorów zawierających metale grupy żelaza i molibden na nośniku glinowym polegającego na ługowaniu rozdzielonego katalizatora i procesach rozdziału.

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 stałą pozostałość rozpuszcza się w kwasie siarkowym o stężeniu powyżej 30% w stosunku wagowym kwasu do suchej pozostałości powyżej 1 i wprowadza się stężony roztwór wodorotlenku sodu w ilości potrzebnej do uzyskania pH 8–10. Następnie tak wytrącony osad rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodu w ilości potrzebnej do uzyskania pH powyżej 12, po czym oddziela roztwór zawierający glinian sodu, natomiast osad rozpuszcza się na gorąco w stężonym kwasie azotowym w temperaturze 353 K i dodaje stężony roztwór amoniakalny do uzyskania pH 4, oddziela wytrącony wodorotlenek żelazowy i wodorotlenek glinu, a do roztworu dozuje się węglan amonu i wytrąca węglan kobaltowy lub węglan niklowy.

Sposobem według wynalazku przerabiać można katalizatory nie zawierające molibdenu, np. niklowe na tlenku glinu. Zaletą wstępnego ługowania zużytego katalizatora roztworem ługu sodowego jest otrzymywanie czystego roztworu glinianu sodu nadającego się bezpośrednio do wytrącania wodorotlenku glinu oraz zwiększenie koncentracji metalu, niklu lub kobaltu, w nierozpuszczonej części katalizatora w efekcie wylugowania znacznej części nośnika. Sposobem według wynalazku odzyskuje się ze zużytych katalizatorów nikiel lub kobalt z wydajnością do 90% w postaci pozwalającej na ponowne wykorzystanie ich do wytwarzania katalizatora stosowanego w procesach hydroodsiarczania benzyn i olejów.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. 1,5 kg katalizatora NiO–MoO₃/Al₂O₃ o składzie: 15,5% masowych MoO₃, 4% masowych NiO, 79,5% masowych Al₂O₃, 0,9% masowych Fe₂O₃ 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 do objętości 20 dm³ i oddziela roztwór zawierający glinian i molibdenian sodu od nierozpuszczonej części katalizatora, którą stanowią tlenki kobaltu, żelaza i glinu. Przeprowadzona na tym etapie procesu analiza chemiczna roztworu i ciała stałego wykazała, że rozpuszczeniu uległo 99,3% masowych MoO₃ i 82,4% masowych nośnika. Następnie z roztworu glinianu i molibdenianu sodu wytrąca się wodorotlenek glinowy, bemit 25% HNO₃ 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 MoO₃–3,4% masowych, Na₂O–0,08% masowych, Fe–0,03% masowych, gęstości nasypowej 0,280 kg/dm³ i porowatości 0,710 dm³/kg. Oddzielony natomiast filtrat, w ilości 37,5 dm³ o stężeniu 5,2 g MoO₃/dm³, ekstrahuje się 10% roztworem D2EHPA w nafcie, a następnie uzyskany ekstrakt reekstrahuje się wodnym roztworem azotanu amonowego i amoniaku. Otrzymuje się 5,8 dm³ reekstratu o stężeniu 32,1 MoO₃/dm³, do którego dodaje się, w temperaturze 343 K, 0,2 kg stężonego HNO₃ do osiągnięcia pH 1, po czym oddziela z uzyskanego produktu filtrat zawierający 3,05 g MoO₃/dm³, który zawraca się do ekstrakcji, osad natomiast myje się i suszy. Otrzymuje się 181 g kwasu molibdenowego. 6,1 kg wilgotnej pozostałości po ługowaniu molibdenu i glinu z katalizatora Ni–Mo/Al₂O₃, składającego się z 34,1% masowych Al₂O₃, 9,7% masowych NiO, 2,4% masowych Fe₂O₃, 0,2% masowych MoO₃, 54,6% masowych H₂O, rozpuszcza się intensywnie mieszając, w temperaturze 380 K w 10 kg 50% roztworu kwasu siarkowego, po czym filtruje i odrzuca osad, a do roztworu wprowadza się stężony roztwór NaOH aż do uzyskania pH 9. Po filtracji roztwór kieruje się do ścieków, osad zaś, który stanowią wodorotlenki Fe, Ni, Al, rozpuszcza się w 20% roztworze NaOH. Uzyskany w trakcie rozpuszczania roztwór glinianu sodu zawierający 1,78 kg Al₂O₃ kieruje się do wytrącania wodorotlenku glinu, zaś osad zawierający wodorotlenki niklu i żelaza, po przemyciu, rozpuszcza się na gorąco w 0,6 kg stężonego kwasu azotowego. Do otrzymanego roztworu dodaje się stężoną wodę amoniakalną aż do osiągnięcia pH 4. Następnie oddziela się osad wodorotlenku żelaza, a do filtratu dozuje roztwór węglanu amonu i ponownie oddziela osad, który myje się i suszy. Otrzymuje się 0,79 kg węglanu niklowego.

Przykład II. 150 kg katalizatora CoO–MoO₃/Al₂O₃ składającego się z 17,7% masowych MoO₃ i 1,6% masowych CoO, 78% masowych Al₂O₃, 0,62% masowych Fe₂O₃ i 1,16% masowych SO₃ 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 MoO₃ oraz 83,1% masowych tlenku glinu. Do otrzymanego roztworu glinianu i molibdenianu sodu wprowa-

dza się następnie, w temperaturze 343 K, 25% kwas azotowy aż do osiągnięcia pH 8-9, po czym filtruje się, osad myje i suszy. Otrzymuje się 115 kg wodorotlenku glinowego o gęstości nasypowej 335 kg/m^3 , porowatości $0,683 \text{ dm}^3/\text{kg}$, zawierającego 4,6% masowych MoO_3 , 0,05% masowych Na_2O , 0,025% masowych Fe. Filtrat natomiast, po oddzieleniu wodorotlenku glinowego, ekstrahuje się 10% roztworem D2EHPA w nafcie. Ekstrakcji poddaje się 2 m^3 filtratu o pH 0,64 i stężeniu MoO_3 $4,51 \text{ g/dm}^3$. Po ekstrakcji uzyskaną fazę organiczną reekstrahuje się 1% roztworem azotanu amonowego i stężonego amoniaku. Uzyskuje się 289 dm^3 reekstraktu o zawartości $30,6 \text{ g MoO}_3/\text{dm}^3$. Do uzyskanego roztworu molibdenianu dodaje się w temperaturze 343 K $8,5 \text{ kg}$ stężonego HNO_3 aż do uzyskania pH 0,9. Po filtracji osad myje się i suszy. Otrzymuje się $8,9 \text{ kg}$ kwasu molibdenowego, natomiast filtrat, zawierający około $3 \text{ g MoO}_3/\text{dm}^3$, zwraca się reekstrakcji. 50 kg wilgotnej pozostałości po wylugowaniu molibdenu i glinu z katalizatora, składającego się z $16,3 \text{ kg Al}_2\text{O}_3$, $0,3 \text{ kg MoO}_3$, $2,1 \text{ kg CoO}$, $0,7 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3$, $28,5 \text{ kg}$ wody i $2,1 \text{ kg}$ różnych zanieczyszczeń, rozpuszcza się 110 kg 50% H_2SO_4 . Proces trawienia prowadzi się w temperaturze 360-370 K przy intensywnym mieszaniu. W wyniku tej operacji uzyskuje się roztwór zawierający siarczan glinu, kobaltu i żelaza, do którego, utrzymując temperaturę 340-350 K, wprowadza się stężony roztwór NaOH aż do uzyskania pH 9, po czym filtruje się. Po filtracji roztwór zawierający siarczan sodu kieruje się do ścieków, a osad przemywa wodą i rozpuszcza w 20% roztworze NaOH do uzyskania pH powyżej 12. W tych warunkach rozpuszcza się wodorotlenek glinu i tworzy się glinian sodu zawierający $14,5 \text{ kg Al}_2\text{O}_3$, który zwraca się do wytrącania wodorotlenku glinowego. Osad o wadze około 6 kg zawierający wodorotlenki kobaltu i żelaza przemywa się wodą i rozpuszcza w 10 kg stężonego HNO_3 w temperaturze 353 K, a następnie rozcieńcza uzyskany roztwór wodą do objętości 80 dm^3 i wprowadza wodę amoniakalną aż do uzyskania pH 3,5. W tych warunkach wytrąca się $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i resztki $\text{Al}(\text{OH})_3$, które kieruje się do odpadów, natomiast do roztworu dozuje się roztwór węglanu amonu i wytrąca węglan kobaltowy. Po zakończeniu wytrącania filtruje się i myje uzyskany osad węglanu, który następnie rozpuszcza się w 13 dm^3 25% roztworu HNO_3 . Otrzymuje się 17 dm^3 roztworu zawierającego 101 g CoO/dm^3 .

Przykład III. $1,5 \text{ kg}$ zużytego katalizatora $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ składającego się z 12,8% masowych NiO , 0,5% masowych Fe_2O_3 i 86,7% masowych Al_2O_3 , 0,54 H_2O rozdrabnia się i ługuje w temperaturze 460 K w czasie 3 godzin w 40% roztworze wodorotlenku sodowego stosując go w ilości 1,25 części masowych na 1 część katalizatora. Po zakończeniu operacji ługowania, uzyskaną zawiesinę rozcieńcza się wodą do objętości 20 dm^3 i oddziela roztwór glinianu sodu od nierozpuszczonej części katalizatora. W trakcie ługowania rozpuściło się 74,4% masowych katalizatora. Z otrzymanego glinianu wytrąca się, w temperaturze 345 K i przy pH 8-9 25%, roztworem kwasu azotowego, wodorotlenek glinowy. Po zakończeniu wytrącania osad filtruje się i myje, a następnie suszy. Otrzymuje się 115 kg wodorotlenku glinu. $0,680 \text{ g}$ wilgotnego osadu, nierozpuszczonego w roztworze NaOH o składzie: 26% masowych NiO , 26,2% masowych Al_2O_3 i 1% masowego Fe_2O_3 , rozpuszcza się mieszając w $0,8 \text{ kg}$ 50% H_2O_4 w temperaturze 380 K, po czym filtruje się i odrzuca nierozpuszczony osad. Rozpuszczeniu ulega 95% osadu. Do uzyskanego roztworu siarczanów wprowadza się, mieszając, stężony roztwór NaOH do uzyskania pH 9 i oddziela osad, a filtrat kieruje do ścieków. Osad stanowiący wodorotlenki Al, Ni i Fe rozpuszcza się w $0,6 \text{ dm}^3$ 30% roztworu NaOH. Uzyskaną zawiesinę rozcieńcza się wodą do objętości $1,5 \text{ dm}^3$ i oddziela glinian sodu, zawierający $0,167 \text{ kg Al}_2\text{O}_3$ od osadu, Roztwór glinianu sodu kieruje się do wytrącania wodorotlenku glinowego. Osad stanowiący wodorotlenki niklu i żelaza, po oddzieleniu od glinianu sodu rozpuszcza się na gorąco w $0,6 \text{ kg}$ stężonego HNO_3 . Do otrzymanego roztworu azotanów dodaje się stężoną wodę amoniakalną aż do uzyskania pH 4. Następnie oddziela się osad wodorotlenku żelaza, a do filtratu dozuje węglan amonu, wytrąca węglan niklawy, filtruje, myje i suszy. Otrzymuje się $0,286 \text{ kg}$ węglanu niklawego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania glinu, żelaza, kobaltu i niklu ze zużytych katalizatorów zawierających metale grupy żelaza i ewentualnie molibden na nośniku glinowym, 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 stałą pozostałość rozpuszcza się w kwasie siarkowym o stężeniu powyżej 30% w stosunku wagowym kwasu do suchej pozostałości powyżej 1 i wprowadza się stężony roztwór wodorotlenku sodu w ilości potrzebnej do uzyskania pH 8-10, a następnie wytrącony osad rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodu w ilości potrzebnej do uzyskania pH powyżej 12, po czym oddziela się roztwór zawierający glinian sodu, natomiast osad rozpuszcza się na gorąco w stężonym kwasie azotowym w temperaturze 353 K i dodaje stężony roztwór amoniakalny do uzyskania pH 4, oddziela wytrącony wodorotlenek żelazowy i wodorotlenek glinu, a do roztworu dozjuje węglan amonu i wytrąca węglan kobaltawy lub węglan niklawy.