Octrooiraad

(10)A Terinzagelegging (11) 8103964

Nederland (19) NL

(54) **Werkwijze voor het winnen van vijfwaardige vanadium verbindingen uit zure katalysator extracten.**

(51) Int.Cl³.: C01G 31/00.

(71) Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.

(74) Gem.: Drs. A.T. Puister c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8103964.

(22) Ingediend 26 augustus 1981.

(32) --

(33) --

(31) --

(62) --

(43) Ter inzage gelegd 16 maart 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

K 926 NET

WERKWIJZE VOOR HET WINNEN VAN VIJFWAARDIGE VANADIUM VERBINDINGEN UIT ZURE KATALYSATOR EXTRACTEN

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van vijfwaardige vanadium verbindingen door behandelen van zure extracten van vanadium houdende katalysatoren die zijn verbruikt bij het hydrogenerend behandelen van ruwe aardolie of residuale oliën.

In koolwaterstof-conversie processen zoals hydrogenerend kraken, hydrogenerend ontzwavelen en andere hydrogeneringsprocessen daalt de activiteit van de daarbij gebruikte katalysator gaandeweg wanneer de ruwe aardolie of de residuale oliën vanadium bevatten. Het vanadium fungeert hierbij als gif en wordt tijdens het proces in de katalysator opgenomen. Om deze vergiftiging te voorkomen is voorgesteld vóór de gewenste omzetting een aparte hydrogenerende ontmetalliserings-behandeling uit te voeren ten einde het vanadium uit de aardolie of de residuale olie te verwijderen. Een voorbeeld van een dergelijke behandeling is bekend uit Brits octrooischrift 1526927. In die publicatie is tevens een methode voor het regenereren van de ontmetalliseringskatalysator beschreven, bestaande uit een extractie met een mineraal zuur waarbij een zuur vanadium concentraat wordt verkregen. Uit de zure extracten zou vanadium kunnen worden gewonnen, maar de wijze waarop dit moet worden uitgevoerd is niet in detail aangegeven. Dezelfde extractie met zuur kan vanzelfsprekend ook ter regeneratie van de met vanadium beladen katalysatoren worden toegepast, die bij hydrogenerend kraken, hydrogenerend ontzwavelen en andere hydrogeneringsprocesses zijn verkregen.

In de zure extracten is het vanadium ten dele aanwezig in vierwaardige oxydatie toestand en het zou aantrekkelijk zijn het vanadium in de vorm van vaste vijfwaardige vanadium verbindingen te winnen. Een goed verlopende afscheiding der vaste stoffen uit de vloeistoffase is daarbij uiteraard

een belangrijke voorwaarde. De oxydatie van vier- naar vijfwaardig vanadium kan uitgevoerd worden via oxydatie met een zuurstof houdend gas bij een pH boven 8, aangezien de oxydatie dan snel verloopt (zie Gmelins Handbuch der Organischen Chemie, 8 (1968), Vanadium A2, blz. 555).

Men verkrijgt zodoende vijfwaardig vanadium in oplossing, waaruit bij volgende behandeling niet een gemakkelijk filtreerbaar precipitaat verkregen kan worden. Indien de oxydatie uitgevoerd wordt bij een pH in het zure gebied (vgl. Nederlandse octrooiaanvrage 6704017, blz. 5, 1e alinea), bijv. bij een pH van ongeveer 3, is de filtreerbaarheid bij verdere opwerking beter, terwijl ook de oxydatiesnelheid nog aantrekkelijk genoeg is.

Aangezien echter voor de extractie der katalysatoren een sterk zuur wordt gebruikt, hebben de extracten als regel een pH beneden 1. Het noodzakelijk verhogen van de pH tot een waarde van omstreeks 3 blijkt helaas gepaard te gaan met vorming van een vast, maar niet-filtreerbaar bijproduct, dat ook bij de aansluitende oxydatie onveranderlijk blijft. Nader onderzoek van de vorming van dit neerslag heeft aangetoond dat dit in hoofdzaak wordt veroorzaakt door de medeaanwezigheid van driewaardige vanadium verbindingen in de zure extracten.

Volgens de uitvinding wordt nu een zeer goede opwerkingsmethode verkregen door vóór de oxydatie van vierwaardig naar vijfwaardig vanadium bij een pH van omstreeks 3 een afzonderlijke preoxydatie van driewaardig naar vierwaardig vanadium bij een pH van omstreeks 2 uit te voeren. Bij dit twee-traps oxydatieprocédé ontstaan hetzij rechtstreeks vaste vijfwaardige vanadium verbindingen die zeer goed filtreerbaar zijn, hetzij oplossingen van vijfwaardige vanadium verbindingen waaruit vervolgens goed filtreerbare vaste vijfwaardige vanadium verbindingen kunnen worden neergeslagen.

De uitvinding betreft derhalve een werkwijze voor het bereiden van vijfwaardige vanadium verbindingen door opwerken van zure extracten van vanadium houdende katalysatoren die zijn verbruikt bij het hydrogenerend behandelen van ruwe aardolie of residuale oliën, met het kenmerk, dat extracten die drie- en vierwaardig vanadium bevatten, bij een pH tussen 0,5 en 2,6 met een zuurstof houdend gas worden geoxydeerd tot concentraten van vierwaardig vanadium, waarna de extracten worden geoxydeerd bij een pH tussen 2,6 en 4,0 met een zuurstof houdend gas tot concentraten van vijfwaardig vanadium en vervolgens vaste vanadium verbindingen worden gewonnen door deze van de vloeibare fase af te scheiden.

De eerste oxydatietrap wordt uitgevoerd bij een pH tussen 0,5 en 2,6 en bij voorkeur tussen 1,5 en 2,4. Gedurende de oxydatie wordt de pH liefst constant gehouden door toevoegen van loog, bijvoorbeeld NaOH of NH_4OH. De temperatuur ligt gewoonlijk tussen 15 en 70°C, de reactietijd is doorgaans korter dan twee uren en bij voorkeur korter dan 30 minuten. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd in aanwezigheid van cupri-ionen die als cupri-zouten aan het reactiemengsel worden toegevoegd, dit is op zichzelf reeds bekend. De oxydatie wordt bewerkstelligd met een zuurstof houdend gas, bij voorkeur lucht of zuurstof, dat met een snelheid van 50-500 $Nl.l^{-1}.h^{-1}$ aan het reactiemengsel wordt toegevoegd onder roeren met een snelheid van 500-4000 t.p.m.

Na de eerste oxydatietrap wordt de pH verhoogd tot een waarde tussen 2,6 en 4,0 door toevoegen van loog, bijvoorbeeld NaOH of NH_4OH. Daarna wordt de tweede oxydatietrap van vierwaardig naar vijfwaardig vanadium uitgevoerd met behulp van een zuurstof houdend gas, bijvoorbeeld lucht of zuurstof, liefst onder een constante pH. De gasstroomsnelheid ligt doorgaans tussen 15 en 75 $Nl.l^{-1}.h^{-1}$. De roersnelheid is dan 500-4000 t.p.m. De hoeveelheid toegevoegd zuurstof kan

veel groter zijn dan de hoeveelheid die benodigd is om het aanwezige vanadium te oxyderen. Dit hoeft echter geen bezwaar te zijn omdat de overmaat via een pomp systeem in kringloop teruggevoerd kan worden. De reactie kan worden uitgevoerd in aanwezigheid van cupri-ionen die aanwezig kunnen zijn in het bij de eerste trap verkregen reactiemengsel of die desgewenst daaraan worden toegevoegd. De reactietijd is meestal korter dan vier uren, de temperatuur ligt in het algemeen tussen 30 en 120°C.

Bij het uitvoeren van de eerste oxydatietrap dient de conversie van drie- naar vierwaardig vanadium zo volledig mogelijk te zijn, hetzelfde geldt evenwel niet voor de conversie van vier- naar vijfwaardig vanadium in de tweede oxydatietrap. Gebleken is dat de conversiegraad en de reactietemperatuur in de tweede oxydatietrap belangrijke parameters zijn voor het uiteindelijk verkrijgen van vaste vanadium verbindingen met de gewenste gemakkelijke filtreerbaarheid.

Wanneer in de tweede oxydatietrap een betrekkelijk hoge temperatuur, d.w.z. van 70 tot 110°C wordt toegepast, slaat bij de oxydatie rechtstreeks een vaste stof neer waarin de verhouding van vier-tot vijfwaardig vanadium tussen 0,10:1 en 0,30:1 ligt. Die vaste stof blijkt zeer goed filtreerbaar en deze uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding geniet derhalve de meeste voorkeur. De filtreerbaarheid der vaste stof ligt optimaal bij een verhouding van vier- tot vijfwaardig vanadium van ongeveer 0,16:1. Het precipitaat komt dan vrijwel geheel overeen met het materiaal corvusiet ($V_2O_4.6V_2O_5.nH_2O$). Na filtratie blijkt de resterende vloeistof nog maar zeer weinig vanadium te bevatten.

Men kan echter ook een soortgelijk corvusiet-achtig materiaal verkrijgen door de tweede oxydatietrap uit te voeren bij een lagere temperatuur, mits de oxydatie zolang wordt voortgezet tot de verhouding van vier- tot vijfwaardig vanadium binnen de besproken grenzen ligt. In dat geval resulteert de oxydatie in een heldere oplossing waaruit

vervolgens door enkele verhoging van de temperatuur tot waarden boven 75°C het corvusiet-achtig materiaal wordt neergeslagen.

Een andere voorkeursuitvoeringsvorm berust op een meer volledige conversie in de tweede oxydatietrap. Hiertoe wordt er voor gezorgd dat bij een oxydatietemperatuur van 35 tot 70°C een conversiegraad van ten minste 85%, liefst ten minste 95% wordt behaald. Het resultaat is dan een heldere oplossing van vrijwel uitsluitend vijfwaardig vanadium. Uit de oplossing wordt dan door toevoegen van een sterk zuur, zoals zwavelzuur, een vaste stof geprecipiteerd, die het best omschreven kan worden als "red-cake" met bijv. de samenstelling $Na_2H_2V_6O_{17}$ of soortgelijke zure polyvanadaten. Dit neerslaan verloopt liefst bij een verhoogde temperatuur, bij voorkeur bij een temperatuur boven 90°C.

De op boven beschreven wijzen verkregen vanadium verbindingen blijken op voortreffelijke wijze gefiltreerd te kunnen worden. Het rendement is goed, doorgaans ten minste 80%, en de verbindingen voldoen in de meeste opzichten aan de gebruikelijke verkoopspecificaties. Waar nodig kunnen de vaste vanadium verbinding door roosten worden omgezet in vanadium pentoxide.

De uitvinding wordt hierna geïllustreerd aan de hand van enkele uitvoeringsvoorbeelden. De daarin beschreven zure vanadium concentraat monsters zijn verkregen op de volgende manier:

Een katalysator die 0,5 gew.deel nikkel en 2,0 gew. delen vanadium per 100 gew. delen silicadrager bevatte, werd bereid door een silicadrager met een waterige oplossing van nikkelnitraat en vanadyloxalaat te impregneren, waarna de compositie werd gedroogd en gecalcineerd. De katalysator (katalysator A) werd in sulfidische vorm toegepast voor de hydrogenerende demetallisatie van een koolwaterstofolie met een totaal vanadium- en nikkelgehalte van 62 gdpm, een C_5-asfaltenengehalte van 6,4 gew.% en een zwavelgehalte van 3,9 gew.%, welke olie als residu was verkregen bij de

atmosferische destillatie van een uit het Midden-Oosten afkomstige ruwe olie. De hydrogenerende demetallisatie werd uitgevoerd door de olie tezamen met waterstof in neerwaartse richting door een cylindrisch verticaal opgesteld vast katalysatorbed te leiden bij een temperatuur van 420°C, een totaaldruk van 150 bar, een ruimtelijke doorvoersnelheid van 5 $kg.l^{-1}.h^{-1}$ en een gasstroomsnelheid (gemeten bij de reactoruitlaat) van 250 $Nl H_2.kg^{-1}$. De activiteit van de katalysator, uitgedrukt als "% verwijderd vanadium" (= gemiddelde vanadiumverwijdering over de periode van katalysatorouderdom 1 ton olie/kg katalysator tot 4 ton olie/kg katalysator), was 51. Nadat de katalysator in dit procédé was gedesactiveerd, werd deze met tolueen geëxtraheerd om resten residuale olie te verwijderen en na verdamping van het tolueen van de katalysator werd deze geanalyseerd. De gedesactiveerde katalysator (katalysator B) bevatte 9,7 gew. delen koolstof, 20,6 gew. delen zwavel, 4,1 gew. delen nikkel en 24,3 gew. delen vanadium per 100 gew. delen silica. 5 kg Katalysator B werd gedurende 5 uur bij een temperatuur van 350°C, een druk van 3 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 2,6 kg stoom/kg katalysator/uur behandeld met stoom. Vervolgens werd gedurende 1 uur bij 90°C onder roeren geextraheerd met 20 l 4 N zwavelzuur. Nadat de geextraheerde katalysator met water was gewassen werd deze bij 120°C gedroogd. Bij de analyse van de gedroogde katalysator bleek dat 96% van het vanadium en 60% van het nikkel van de katalysator waren verwijderd.

Het zwavelzuur extract heeft een pH van 0.85 en wordt hierna omschreven als "vanadium concentraat". Het vanadium gehalte daarvan is 16,4 $g.l^{-1}$, tevens bevat het concentraat 1,1 $g.l^{-1}$ ijzer, 1,9 $g.l^{-1}$ nikkel en 24,1 $g.l^{-1}$ zwavel.

Voorbeeld I

200 ml vanadium concentraat werd overgebracht in een glazen 250 ml reactievat, voorzien van een gastoevoerbuis die onder het vloeistof niveau uitmondt en van een Rushton turbine roerder. Het concentraat werd door toevoegen van

80 mmol NaOH afgestompt tot een pH van 2,0.

Bij een toerental van 2000 t.p.m. werd lucht toegevoerd bij kamertemperatuur gedurende 8 minuten onder een gastoevoersnelheid van 280 Nl.l^{-1}.h^{-1} en onder constant houden van de pH op 2,0 door geleidelijk toevoegen van 20 mmol NaOH. Kopersulfaat werd toegevoegd om een cupri-concentratie van 25 mg.l^{-1} in te stellen enige tijd na het begin van het toevoeren van lucht. De concentratie van driewaardig vanadium in het concentraat, die aanvankelijk 9,6 g.l^{-1} bedroeg, daalde door de oxydatie tot een zeer geringe waarde zodat de omzetting van driewaardig vanadium vrijwel quantitatief was. De kleur van het concentraat veranderde van blauw-groen naar diep-blauw; de oplossing bleef helder, d.w.z. er vormde zich geen neerslag.

Na deze eerste-trap oxydatie werd de pH door toevoegen van 14 mmol NaOH op 3,0 ingesteld. De temperatuur werd verhoogd tot 85°C en gedurende vier uren werd zuurstof doorgeleid met een snelheid van 30 Nl.l^{-1}.h^{-1}. Het toerental van de roerder bleef 2000 t.p.m., 138,5 mmol NaOH werd geleidelijk toegevoegd om de pH constant op 3,0 te houden. Hierbij ontstond een neerslag dat uitstekend filtreerbaar bleek (filtratiesnelheid 160 $l.m^{-2}.\ min^{-1}$). De vaste stof werd gewassen met 50 ml water en met 50 ml van een 10% ammoniumnitraat oplossing en vervolgens gedroogd. De verkregen vaste stof had een samenstelling overeenkomend met die van corvusiet (verhouding van vier- tot vijfwaardig vanadium 0,25:1). In totaal werd 3,20 g vanadium teruggewonnen zodat de opbrengst aan vanadium 97% bedroeg.

Voorbeeld II

De eerste-trap oxydatie werd uitgevoerd op de wijze van Voorbeeld I. Aan de verkregen heldere diep-blauwe oplossing werd 15 mmol NaOH toegevoegd om de oplossing af te stompen tot een pH van 3,0. Daarna werd bij een toerental van 2000 t.p.m. gedurende vier uren zuurstof doorgeleid met een snelheid van 30 Nl.l^{-1}.h^{-1} en een temperatuur van 50°C. Door geleidelijk toevoegen van 140 mmol NaOH bleef de pH constant op 3,0.

Aan de verkregen heldere oplossing werd 62 mmol zwavelzuur toegevoegd en na gedurende 1 uur roeren bij 95°C ontstond een neerslag (red cake) dat zeer goed filtreerbaar bleek. De vaste stof werd gewassen met 50 ml water en 50 ml 10% ammoniumnitraatoplossing. Verkregen werd een vaste stof die 2,88 g vanadium bevatte zodat het winningspercentage 88% bedroeg.

Voorbeeld III

Voorbeeld I werd herhaald onder dezelfde omstandigheden afgezien van toepassing van een zuurstoftoevoersnelheid van 60 i.p.v. 30 $N.l^{-1}.h^{-1}$. Het na vier uren verkregen neerslag werd afgefiltreerd, gewassen, gedroogd en gecalcineerd op dezelfde manier. Vervolgens werd aan het filtraat 48 mmol zwavelzuur toegevoerd. Na roeren gedurende 1 uur ontstond een red-cake neerslag dat eveneens werd afgefiltreerd, gewassen en gedroogd. De beide neerslagen bevatten respectivelijk 0,98 en 1,80 g vanadium zodat het winningspercentage 85% bedroeg.

Voorbeeld IV

(ter vergelijking)

100 ml vanadium concentraat werd afgestompt met NaOH tot een pH van 3,0. Bij een roersnelheid van 2000 t.p.m. werd gedurende 1 uur zuurstof doorgeleid met een snelheid van 120 $Nl.l^{-1}.h^{-1}$.

De temperatuur bedroeg 20,respectivelijk 50, 70 en 90°C. In alle gevallen werd een niet-filtreerbaar lichtgroen neerslag verkregen. Gebruik van lucht in plaats van zuurstof, verkorten of verlengen van de reactietijd, variatie van de gastoevoersnelheid of toevoeging van kopersulfaat resulteerde steeds in het verkrijgen van hetzelfde niet-filtreerbare neerslag.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van vijfwaardige vanadium verbindingen door opwerken van zure extracten van vanadium houdende katalysatoren die zijn verbruikt bij het hydrogenerend behandelen van ruwe aardolie of residuale oliën, met het kenmerk, dat extracten, die drie- en vierwaardige vanadium bevatten, bij een pH tussen 0,5 en 2,6 met een zuurstof houdend gas worden geoxydeerd tot concentraten van vierwaardig vanadium, waarna bij een pH tussen 2,6 en 4,0 met een zuurstof houdend gas wordt geoxydeerd tot concentraten van vijfwaardig vanadium en vervolgens vaste vanadium verbindingen worden gewonnen door deze van de vloeibare fase af te scheiden.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de pH tijdens beide oxydatietrappen constant wordt gehouden.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de eerste oxydatietrap wordt uitgevoerd in aanwezigheid van tweewaardige koper-ionen.

4. Werkwijze volgens conclusies 1 t/m 3, met het kenmerk, dat als zuurstof houdend gas lucht wordt toegepast.

5. Werkwijze volgens conclusies 1 t/m 4, met het kenmerk, dat de eerste oxydatietrap bij een temperatuur van 15 tot 70°C wordt uitgevoerd.

6. Werkwijze volgens conclusies 1 t/m 5, met het kenmerk, dat de tweede oxydatietrap bij een temperatuur van 30 tot 120°C wordt uitgevoerd.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk,dat de temperatuur 70 tot 110°C bedraagt en dat het daarbij verkregen precipitaat van vaste vanadium verbindingen van de vloeibare fase wordt afgescheiden door filtratie.

8. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de temperatuur 35 tot 70°C bedraagt en dat vaste vanadium verbindingen worden geprecipiteerd door toevoegen van een mineraal zuur, waarna deze van de vloeibare fase worden afgescheiden door filtratie.

9. Werkwijze volgens conclusies 1 t/m 8, met het kenmerk, dat de vijfwaardige vanadium verbindingen worden gewonnen met een rendement van ten minste 80%, berekend op het vanadium in het uitgangsmateriaal.