



УКРАЇНА

(19) UA (11) 44421 (13) U  
(51) МПК (2009)  
B01J 23/90

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

**(54) СПОСІБ СУМІСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ГАЗУ ТА ВІДХІДНИХ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ**

1

2

(21) u200900767

(22) 02.02.2009

(24) 12.10.2009

(46) 12.10.2009, Бюл.№ 19, 2009 р.

(72) СУВОРІН ОЛЕКСАНДР ВІКТОРОВИЧ, СУВОРІН ВІКТОР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ДОЦЕНКО АНАТОЛІЙ ДМИТРОВИЧ

(73) СУВОРІН ОЛЕКСАНДР ВІКТОРОВИЧ, СУВОРІН ВІКТОР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ДОЦЕНКО АНАТОЛІЙ ДМИТРОВИЧ

(57) Спосіб суміщеної утилізації відпрацьованих алюмонікелевих каталізаторів і відхідних нітрозних газів з вилученням нікелю з відпрацьованих ката-

лізаторів у водний розчин у вигляді нітрату нікелю, який **відрізняється** тим, що для збільшення повноти вилучення нікелю у водний розчин, підвищення повноти очистки викидних промислових газів від оксидів азоту та підвищення інтенсивності масообміну процес проводять в одному апараті при частковому або повному зануренні стаціонарного шару відпрацьованого каталізатора у рециркулюючий водний розчин нітратів металів та барботуванні через цей шар відхідних газів, які містять оксиди азоту, при температурі 10÷45°C.

Корисна модель відноситься до технологій утилізації відпрацьованих нікель- та палладій-вміщуючих відпрацьованих каталізаторів та відхідних газів, що містять оксиди азоту і може бути використаний у виробництві каталізаторів.

Відомі способи утилізації відпрацьованих каталізаторів шляхом їх розчинення в киплячій нітратній кислоті з концентрацією 60-70% ваг. (А.С. СССР №1011237 МКИ В01J23/94 від 15.04.83 "Способ извлечения никеля из отработанного катализатора") або розчиненням при температурі 60°C в нітратній кислоті з концентрацією 40% ваг. (А.С. СССР №238862 МКИ В01J11/02 від 05.09.68 "Способ получения азотнокислого никеля"). Недоліками цих способів є необхідність використання підвищених температур та товарних розчинів кислот, а також необхідність утилізації оксидів азоту, що виділяються при розчиненні каталізатора.

Найближчим по сукупності ознак є "Спосіб переробки відпрацьованого каталізатора з отриманням розчину нітрату металу" (А.С. СССР №1424293 від 15.05.1988. "Способ переработки отработанного катализатора с получением раствора нитрата металла"), згідно з яким циркулюючий розчин азотнокислих солей перед подачею на контактування з газом, що містить оксиди азоту і відпрацьованим каталізатором, піддають додатковій обробці іншою порцією відпрацьованого каталізатора шляхом його повного занурення в цей роз-

чин при 60÷95°C. Недоліком вказаного способу є необхідність проведення процесу в різних реакторах, що збільшує матеріаломісткість устаткування та недостатньо високий ступінь вилучення металів з відпрацьованих каталізаторів й ступінь очищення газів від оксидів азоту, недостатня інтенсивність вилучення металів з відпрацьованих каталізаторів, необхідність проведення процесу при підвищених температурах.

В основу корисної моделі поставлена задача інтенсифікації проведення суміщеного процесу хемосорбції оксидів азоту та вилучення металів з відпрацьованих каталізаторів при температурі 10÷45°C й збільшення ступенів уловлювання оксидів азоту та вилучення металів з відпрацьованих каталізаторів.

Поставлена задача вирішується тим, що суміщений процес хемосорбції оксидів азоту та вилучення металів з відпрацьованих каталізаторів проводять в одному апараті при частковому або повному зануренні стаціонарного шару каталізатора циркулюючим розчином нітратів металів, які вилучаються з каталізатора і барботуванням через цей шар відхідних газів, що містять оксиди азоту при температурі 10÷45°C.

Приклад 1

Відпрацьований алюмонікелевий каталізатор конверсії метану ГИАП-3-6Н, що уявляє собою

UA (19) 44421 (13) U

пористі циліндри, виготовлені з глинозему та нанесеним на нього нікелем у кількості 7÷7,2% ваг. (у перерахунку на оксид нікелю). Серед нікель-вміщуючих фаз у відпрацьованому каталізаторі близько 80% припадає на металевий нікель і близько 20% - на оксид нікелю.

Відпрацьований каталізатор розміщують в хемосорбері, внутрішнім діаметром 0,047м з висотою шару 3,5м. Цей шар каталізатора зрошують рециркулюючим водним розчином нітрату нікелю з концентрацією 10г/л. Кількість розчину розраховане, виходячи із масового співвідношення Рідина/Тверде=1/1. Через шар каталізатора, який зрощується розчином барботують повітря, що вміщує 0,5÷1% об'ємних оксидів азоту ( $\text{NO}+\text{NO}_2$  і ступенем окислення 75÷80%) з витратою  $16\text{м}^3/\text{год}$  при температурі 25°C. Висота занурення шару каталізатора в розчин нітрату нікелю - 0,1м. У цих умовах протікає реакція утворення нітратної кислоти, яка в свою чергу, реагує з компонентами відпрацьованого каталізатора з утворенням нітратів металів. Ступінь вилучення нікелю з каталізатора у водний розчин у вигляді нітрату нікелю через 65 годин становив 86% ваг., середня ступінь уловлювання оксидів азоту - 65%.

#### Приклад 2

В умовах прикладу 1 висота занурення шару каталізатора - 1м, температура - 45°C. Ступінь вилучення нікелю з каталізатора становив 91% ваг., середній ступінь уловлювання оксидів азоту з газу становив 74%.

#### Приклад 3

В умовах прикладу 1 висота занурення шару каталізатора - 2м, температура - 10°C. Ступінь вилучення нікелю з каталізатора становив 92 % ваг., середній ступінь уловлювання оксидів азоту з газу становив 78,8%.

#### Приклад 4

В умовах прикладу 1 весь шар каталізатора занурено, температура 20°C. Ступінь вилучення нікелю з каталізатора становив 94,8% ваг., середній ступінь уловлювання оксидів азоту з газу становив 81,2%.

#### Приклад 5

В умовах прикладу 4, температура 5°C. Ступінь вилучення нікелю з каталізатора становив 87,2% ваг., середній ступінь уловлювання оксидів азоту з газу становив 85,4%.

#### Приклад 6

В умовах прикладу 2 як вихідний матеріал використовується відпрацьований каталізатор К-905-Д1 (вміст  $\text{NiO}$  - 10,2% ваг.) з висотою шару засипки 1,5м. Ступінь вилучення нікелю з каталізатора становив 93% ваг., середній ступінь уловлювання оксидів азоту з газу становив 79,4%.

#### Приклад 7

В умовах прикладу 6, температура 55°C. Ступінь вилучення нікелю з каталізатора становив 73% ваг., середній ступінь уловлювання оксидів азоту з газу становив 52,5%.

Розчин нітрату нікелю, отриманий у відповідності до прикладів 1-7, може бути використаний у виробництві каталізаторів.

Для порівняння в умовах прикладу 1 без занурення шару каталізатора через 80 годин, ступінь вилучення нікелю з каталізатора становив 77,6% ваг., середній ступінь уловлювання оксидів азоту з газу становив 61,8 %.

У найближчому аналозі, в умовах прикладу 1 з попереднім контактуванням абсорбенту з таким же каталізатором в окремій ємності при температурі 42°C через 85 годин ступінь вилучення нікелю з каталізатора становив 70,3% ваг., середній ступінь уловлювання оксидів азоту з газу - 66,6%.

З прикладів, що пояснюють спосіб, котрий заявляється, видно, що при збільшенні висоти занурення шару каталізатора в абсорбент при барботуванні через шар, зрошуваний рециркулюючим абсорбентом, газів, що містять оксиди азоту, ступінь вилучення нікелю з каталізаторів збільшується в 1,11-1,22 разів, ступінь уловлювання оксидів азоту з газів збільшується в 1,05-1,37 разів.

За однакових умов, збільшення температури процесу понад 45°C приводить до зниження середнього ступеня уловлювання оксидів азоту в 1,5 рази, в наслідок чого зменшується ступінь вилучення нікелю з каталізатора в 1,1 рази. Зниження температури менш ніж 10°C приводить до збільшення середнього ступеня уловлювання оксидів азоту в 1,05 разів, але ступінь вилучення нікелю знижується в 1,08 разів.

При близьких одержаних результатах, у порівнянні з найближчим аналогом, інтенсивність проведення процесу збільшується в 1,3 рази, процес проводиться в одному апараті при температурах нижчих в 2,1-9,5 разів.