



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46638 (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 РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ ТА ЗНЕШКОДЖЕННЯ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ НАНЕСЕНОГО ТИПУ

1

2

(21) u200908189

(22) 03.08.2009

(24) 25.12.2009

(46) 25.12.2009, Бюл.№ 24, 2009 р.

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

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

(57) Спосіб регенерації відпрацьованих каталізаторів конверсії метану та знешкодження нітрозних газів нанесеного типу в умовах дозування у розчин, що циркулює через стаціонарний шар відпрацьованого каталізатора концентрованої нітратної

кислоти, та/або барботування газів, що містять оксиди азоту, з подальшим відділенням розчину нітратів металів каталітично активних компонентів від носія, очистки розчину від домішок та нанесення на відмитий носій каталітично активних компонентів з очищеного розчину, який **відрізняється** тим, що для відновлення активності та збереження механічної міцності відпрацьованих каталізаторів нанесеного типу процес регенерації проводять при температурі 10÷40°C, рН середовища 0÷2 до вилучення у водний розчин 10÷15% каталітично активних компонентів та 89÷97% домішок, нанесених при експлуатації каталізатора.

Корисна модель відноситься до технологій регенерації відпрацьованих нікель- та палладій-вміщуючих відпрацьованих каталізаторів і може бути використаний у виробництві каталізаторів для процесів синтезу аміаку, метанолу, нітратної кислоти та нафтопродуктів.

Відомі способи утилізації відпрацьованих каталізаторів шляхом їх розчинення в киплячій нітратній кислоті з концентрацією 60-70% ваг. (А.С. СССР №1011237, МКИ В 01 J 23/94 від 15.04.83 "Спосіб извлечения никеля из отработанного катализатора") або розчиненням при температурі 60°C в нітратній кислоті з концентрацією 40% ваг. (А.С. СССР №238862, МКИ В 01 J 11/02 від 05.09.68 "Спосіб получения азотнокислого никеля"). Недоліками цих способів є необхідність використання підвищених температур, товарних розчинів кислот та необхідність переводу в інший агрегатний стан, що відрізняється від твердого, всієї або більшої частини маси каталізатора, повна втрата механічної міцності глиноземного носія каталізатора, а також необхідність утилізації оксидів азоту, що виділяються при розчиненні каталізатора.

Найбільш близьким за сукупністю ознак до корисної моделі, що заявляється, є патент на корисну модель UA №36434 МПК В 01J 023/00 «Спосіб

вилучення домішок з відпрацьованих каталізаторів», опублікований 27.10.2008 Бюл. №20, 2008, згідно якому вилучення домішок сполук лужноземельних металів та хлору з відпрацьованих механічно міцних каталізаторів здійснюють шляхом дозування концентрованої нітратної кислоти у циркулюючу через шар каталізатора промивну воду, або барботуванням у водну суспензію нітрозного газу для підтримки рН в інтервалі 4-6. Недоліком вказаного способу є неможливість відновлення активності каталізатора без вилучення сірку- та залізо-вміщуючи домішок.

В основу корисної моделі поставлена задача відновлення активності каталізатора шляхом вилучення нанесених при його експлуатації домішок при частковому вилученні каталітично активних компонентів, очищенні отриманого розчину нітратів металів - каталітично активних компонентів від домішок відомими методами та наступному нанесенні на регенований носій каталітично активних компонентів з очищеного розчину для компенсації втрат при регенерації каталізатора.

Поставлена задача вирішується тим, що вилучення вказаних домішок та диспергація частини каталітично активних компонентів відпрацьованого каталізатора проводять при температурі 10-40°C у водній суспензії не зруйнованого механічно міцно-

UA (19) 46638 (13) U

го каталізатора нанесеного типу в умовах дозування у суспензію концентрованої нітратної кислоти або барботуванням через суспензію нітрозного газу для підтримки рН в інтервалі 0-2. Одержаний розчин нітратів каталітично активних компонентів відокремлюється від носія та очищається відомими методами від домішок заліза та сірки. На одержаний в такий спосіб носій з отриманого розчину наносяться каталітично-активні компоненти відомими способами до норм, передбаченими відповідними технічними умовами на каталізатори.

Приклад 1. Відпрацьований алюмонікелевий каталізатор конверсії метану ГИАП-8С має склад (% ваг у перерахунку на): NiO - 6,8; CaO - 0,082; Fe₂O₃ - 0,28; Cl - 0,04; SO₃ - 0,110; Na₂O+K₂O - 0,20; Al₂O₃ - решта;

Відпрацьований каталізатор розміщують в реакторі, внутрішнім діаметром 0,047м з висотою шару 3,5м. Цей шар каталізатора зрощують промивною водою, що рециркулює. Кількість розчину розраховане виходячи із масового співвідношення Редина/Тверде = 1/1÷2/1. При температурі 10-40°C через шар каталізатора, який зрощується водою барботують повітря, що вміщує 0,5÷2% об'ємних оксидів азоту (NO+NO₂ зі ступенем окислення 50÷80%), або в воду дозують концентровану нітратну кислоту для підтримки рН не нижче 4 (як в прототипі). Ступінь вилучення лужних, лужноземельних металів та хлору приведений в таблиці 1.

Одержаний розчин нітратів відокремлюється від відмитого в такий спосіб каталізатора. Відмитий каталізатор знов заливається свіжою промивною водою у кількості, розрахованої виходячи із масового співвідношення Редина/Тверде = 1/1. При температурі 10-40°C через шар каталізатора, який зрощується водою, барботують повітря, що вміщує 0,5÷2% об'ємних оксидів азоту (NO+NO₂ зі ступенем окислення 50÷80%), або в воду дозують концентровану нітратну кислоту для підтримки рН в інтервалі 0-2.

Одержаний розчин нітрату нікелю відокремлюється від відмитого в такий спосіб носію, очищається від домішок заліза та сірки відомими методами та коректується додаванням кристалового нітрату нікелю до концентрації 450г/л та використовується для нанесення нікелю на відмитий носій до норм, регламентованих ТУ У 6-04687873.044-98 «Каталізатор никелевый для конверсии газообразных углеводородов ГИАП-8С» (6-10% ваг) відомими методами. Ступінь вилучення каталітично-активних компонентів у вигляді нітратів та домішок заліза й сірки з відпрацьованого алюмонікелевого каталізатора ГИАП-8С приведена в таблиці 1. Чисельні значення активності приведені для регеноерованих каталізаторів з вмістом оксиду нікелю 7,5-9,8% ваг.

Таблиця 1

Залежність активності регеноерованого каталізатора ГИАП-8С від ступеня вилучення нікелю та домішок при температурі 10-40°C та рН=0÷2

Зразок	Ступінь вилучення, % ваг					Активність* при T=800°C	Механічна міцність, МПа
	Ni	∑ K, Na, Ca	Fe	SO ₄	Cl		
1	2	65	9,8	9	10	2,5	22
2	6	70	38	69	70	1,1	22
3	9,5	80	58	89,5	80	0,7	21
4	15	92	89	90,5	86	0,3	21
5	30	97	92	93	89	0,3	20
прототип	0	54	0	0	8,5	3,8	22

*- примітка: згідно ТУ У 6-04687873.044-98 залишковий вміст метану при конверсії з водяною парою природного газу, при співвідношенні ПАР/ГАЗ=2/1 та об'ємній швидкості 6000год⁻¹, %, не більш 1,0% об. при температурі 800°C; вміст NiO (% ваг) - 6,0-10,0; Механічна міцність - руйнуюче зусилля при роздавненні гранули на торець не менш 18МПа.

Приклад 2. В умовах прикладу 1 використовувався відпрацьований алюмопалладієвий каталізатор АПК-2 складу (% ваг. у перерахунку на): PdO - 1,92; CaO - 0,126; Na₂O+K₂O - 0,093; Fe₂O₃ - 0,08; SO₃ - 0,25; Al₂O₃ - решта. Ступінь вилучення домішок лужних та лужноземельних металів при відмитті як в прототипі, а також каталітично-активних

компонентів у вигляді нітратів та домішок заліза й сірки з відпрацьованого алюмопалладієвого каталізатора АПК-2 як по п. 1 приведена в таблиці 2. Чисельні значення активності приведені для регеноерованих каталізаторів з вмістом металевого палладію 1,8-2,0% ваг.

Таблиця 2

Залежність активності регенованого каталізатора АПК-2 від ступеня вилучення палладію та домішок при температурі 10-40°C та pH=0÷2

Зразок	Ступінь вилучення. % ваг				Активність* при T=750°C	Механічна міцність, МПа
	Pd	∑ K, Na, Ca	Fe	SO ₄		
1	2	75	9,8	9,8	0,03	4,45
2	5,8	80	58	69,5	0,015	4,35
3	9,5	95	76	78	0,003	4,23
4	10,5	97	93	96	0,0014	4,15
прототип	0	71	0	0	0,08	4,45

* - примітка: згідно ТУ 113-03-312-96 «Каталізатор алюмопалладієвий АПК-2» залишковий вміст оксидів азоту (NO+NO₂) в очищеному газі при об'ємній швидкості 22000год⁻¹; температурі газової суміші 400-750°C і об'ємному співвідношенню метан:кисень =0,55-0,6 не повинен перевищувати 0,005% об; Вміст Pd - 1,8-2,0% ваг; Механічна міцність - руйнуюче зусилля при роздавленні гранули на торець (середня) не менш 3,42МПа.

Приклад 3. В умовах прикладу 1 температура 57±60°C, дозується концентрована азотна кислота та/або барботується газ, що містить оксиди азоту для підтримки pH на рівні -0,7÷-1. Ступінь вилучення складає (% ваг.): нікелю - 42, домішок: ∑ K, Na, Ca - 98; Fe - 95; SO₄ - 95. Активність регенованого каталізатору становить 0,28, механічна міцність - 17,6МПа.

Приклад 4. В умовах прикладу 2 температура 3±7°C, дозується концентрована азотна кислота та/або барботується газ, що містить оксиди азоту для підтримки pH на рівні -0,2÷-0,4. Ступінь вилучення складає (% ваг.): палладію - 9,6 домішок: ∑ K, Na, Ca - 81; Fe - 78; SO₄ - 75. Активність регенованого каталізатору становить 0,048, механічна міцність - 3,81МПа.

З прикладів, що пояснюють спосіб, котрий заявляється видно, що для відновлення активності згаданих каталізаторів необхідно і достатньо вилучити 9,5-15% каталітично активного компоненту каталізаторів для вилучення домішок заліза та сірки при дозуванні в розчин, що циркулює через стаціонарний шар не зруйнованого каталізатора, азотної кислоти та/або барботуванні в розчин газів, що містять 0,5÷2% об'ємних оксидів азоту (NO+NO₂ зі ступенем окислення 50÷80%) для підтримки pH в інтервалі 0-2, очистити розчин нітратів каталітично активних металів від домішок заліза та сірки та нанести з очищеного розчину на очищений носій каталітично активні метали відомими способами до норм, передбачених відповідними ТУ. Механічна міцність каталізаторів при такому способі регенерації не зменшується.

ності середовища (pH<0) та підвищення температури понад 40°C приводить до збільшення ступеню вилучення з відпрацьованого каталізатора домішок та каталітично активного компоненту, незначному підвищенню активності регенованого каталізатора, але зменшенню механічної міцності, що не дозволить його експлуатувати в подальшому. Зменшення температури до 3±7°C приводить до зменшення ступеня вилучення домішок та каталітично активних компонентів, що приводить до зменшення активності регенованого каталізатора. У порівнянні з прототипом, вилучення тільки домішок лужних, лужноземельних металів та хлору без вилучення домішок заліза та сірки, що нанесені при експлуатації не дозволяє відновити активність каталізаторів.

У порівнянні з найближчим аналогом, вилучення тільки домішок лужних, лужноземельних металів та хлору без вилучення домішок заліза та сірки, що нанесені при експлуатації не дозволяє відновити активність каталізатора.

Посилання:

1. Патент на корисну модель UA №36434, МПК В 01J 023/00 «Спосіб вилучення домішок з відпрацьованих каталізаторів», опублікований 27.10.2008 Бюл. №20, 2008 (прототип).

2. А.С. СССР №1011237 МКИ В 01 J 23/94 від 15.04.83 "Способ извлечения никеля из отработанного катализатора".

3. А.С. СССР №238862 МКИ В 01 J 11/02 від 05.09.68 "Способ получения азотнокислого никеля".

За однакових інших умов, збільшення кислот-

