



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36434 (13) U  
(51) МПК (2006)  
B01J 023/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ДОМІШОК З ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

1

2

(21) u200806593

(22) 15.05.2008

(24) 27.10.2008

(46) 27.10.2008, Бюл.№ 20, 2008 р.

(72) СУВОРІН ОЛЕКСАНДР ВІКТОРОВИЧ, UA,  
ТЮЛЬПІНОВ ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA,  
ГАНЖА СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ТЮЛЬПІ-  
НОВ ОЛЕКСАНДР ДМИТРОВИЧ, UA(73) ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ СХІДНОУКРА-  
ЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ (М. СЕВЕРОДО-  
НЕЦЬК), UA

(57) Спосіб вилучення домішок сполук лужноземельних металів з відпрацьованих каталізаторів розчином нітратної кислоти та/ або при дозуванні нітратної кислоти у циркулюючий через шар каталізатора розчин нітратної кислоти, та/ або обробці водної суспензії каталізатора нітрозним газом, який відрізняється тим, що витрату нітратної кислоти та/ або нітрозного газу ведуть у кількості, необхідній для підтримки рН розчину у інтервалі величин 4-6.

Корисна модель стосується способів вилучення домішок, які вміщують сполуки лужних та лужноземельних металів відпрацьованих каталізаторів і може бути використаний при утилізації відпрацьованих каталізаторів в хімічній промисловості з одержанням розчинів нітратів металів, придатних, наприклад, для використання в технології каталізаторів.

Відомий спосіб водної промивки [Суворій О.В. Дослідження екстракції водорозчинних домішок з відпрацьованого нікель-хромового каталізатора // Хімічна промисловість України, 1997р., №3, с.13-17]. Недоліком відомого способу є недостатньо повне виділення у розчин сполук лужноземельних металів.

Найбільш близьким за сукупністю ознак до корисної моделі, що заявляється, є відомий спосіб водної промивки та розчиненням в нітратній кислоті, або при хемосорбції оксидів азоту водною суспензією каталізатора при рН < 2 [Суворій О.В. Ресурсозберігаюча технологія нікель-хромового каталізатора підрування. // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. Харків, ХДПУ, 1997 р, 17с.]. Недоліком є те, що для повного вилучення домішок лужноземельних металів, які внесені до каталізатора при його експлуатації необхідно вилучити що найменш 20% ваг. основних компонентів каталізаторів.

В основу корисної моделі поставлена задача вилучення з відпрацьованих каталізаторів всіх нанесених при експлуатації домішок сполук луж-

них та лужноземельних металів у водній розчин без вилучення основних компонентів каталізатора.

Поставлена задача вирішується тим, що вилучення вказаних домішок проводять при температурі 20 - 80°C у водній суспензії зруйнованого або не зруйнованого каталізатора при дозуванні нітратної кислоти різної концентрації для підтримки рН суспензії не нижче 4, або в нітратній кислоті з концентрацією 10<sup>-4</sup> моль/л, або барботуванням нітрозного газу з підтримкою рН суспензії не нижче 4.

Приклад 1

Зразок відпрацьованого не зруйнованого каталізатора ГІАП-3-6Н, який містить 7,2% ваг. NiO, 89,2% ваг. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2% ваг. CaO та MgO або каталізатора АПК-2, який містить 1,8% ваг. Pd, 97,4% ваг. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,14% ваг. CaO та MgO завантажують до екстрактора діаметром 100мм та висотою 1000мм й орошають циркулюючою водою з температурою 20°C. У воду дозують концентровану нітратну кислоту для підтримки рН не нижче 4. Повнота вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> у розчин через 6 годин сягає 95,3%. Нікель, паладій та оксид алюмінію в цих умовах у розчин не вилучаються.

Приклад 2

В умовах прикладу 1 вилучення домішок здійснюють при 60°C. Повнота вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> сягає 97,8% через 4,5 години проведення процесу. Нікель, паладій та оксид алюмінію в цих умовах у розчин не вилучаються.

Приклад 3

(13) U  
(11) 36434  
(19) UA

В умовах прикладу 1 вилучення домішок здійснюють при 80<sup>о</sup>С. Повнота вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> сягає 98,4% через 3,5 години проведення процесу. Нікель, паладій та оксид алюмінію в цих умовах у розчин не вилучаються.

#### Приклад 4

В умовах прикладу 1 вилучення домішок здійснюють циркулюючою нітратною кислотою з концентрацією не більше 10<sup>-4</sup> моль/л. Через 6,5 годин ступінь вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> сягає 95,6%. Нікель, паладій та оксид алюмінію в цих умовах у розчин не вилучаються.

#### Приклад 5

В умовах прикладу 1 вилучення домішок здійснюють за допомогою нітрозного газу, який пропускають через шар каталізатора, що орошається циркулюючою водою. Величину рН не нижче 4 у розчині підтримують регулюючи витрати нітрозного газу, або вміст оксидів азоту (NO або NO<sub>2</sub>) у газовому потоці. Через 6 годин ступінь вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> сягає 95,6%. Нікель, паладій та оксид алюмінію в цих умовах у розчин не вилучаються.

#### Приклад 6

Зразок зруйнованого нікель-хромового каталізатора, який містить 47,8% ваг. Ni, 27,3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 0,028% Ca й Mg, або каталізатора НКМ-1, який містить 38% ваг. NiO, 48% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 0,03% Ca<sup>2+</sup> й Mg<sup>2+</sup>, завантажують до реактора з включеним перемішувачем пристроєм, який попередньо заповнений водою та дозують нітратну кислоту до рН не нижче 4 при температурі 20<sup>о</sup>С. Повнота вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> сягає 96,1% через 8,5 годин проведення процесу. Нікель та оксид хрому або оксид алюмінію в цих умовах у розчин не вилучаються.

#### Приклад 7

В умовах прикладу 6 вилучення домішок здійснюють при 80<sup>о</sup>С. Повнота вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> сягає 98,8% через 6,5 годин проведення процесу.

#### Приклад 8

В умовах прикладу 6 вилучення домішок здійснюють нітратною кислотою з концентрацією 10<sup>-4</sup> моль/л при 60<sup>о</sup>С. Повнота вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> сягає 98,8% через 7 годин проведення процесу.

#### Приклад 9

В умовах прикладу 6 вилучення домішок здійснюють при барботуванні нітрозного газу та температурі 40<sup>о</sup>С. Величину рН не нижче 4 у розчині підтримують регулюючи витрати нітрозного газу, або вміст оксидів азоту (NO та/ або NO<sub>2</sub>) у газовому потоці. Повнота вилучення домішок Ca та Mg<sup>2+</sup> сягає 98,8% через 6,5 годин проведення процесу.

Для порівняння, в умовах прикладів 1, 4 та 5 значення рН підтримують на рівні 3. Через 5,5 годин ступінь вилучення домішок сягає 98,5%, але при цьому ступінь вилучення нікелю та паладію відповідно становить 5,7 та 4,1%. Оксид алюмінію не вилучається.

Для порівняння, у прототипі 1 ступінь вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> (сумарно в перерахунку на Ca) при обробці каталізатора де мінералізованою водою без додавання нітратної кислоти, або без барботування оксидів азоту не перевищує 35% при температурі 85<sup>о</sup>С.

У прототипі 2, в умовах прикладів 6, 8 та 9 при підтримці рН < 2 досягнення 90-95% ступеню вилучення домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> супроводжується не менше ніж 20-25% вилученням нікелю. Це ускладнює подальшу очистку розчину нітрату нікелю або паладію від домішок Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup>.

З прикладів, які пояснюють заявлений спосіб, видно, що збільшення температури приводить до підвищення ступеню вилучення домішок та інтенсифікації процесу. Використання нітратної кислоти з рН не нижче 4, або дозування більш концентрованої нітратної кислоти з підтримкою рН розчину не нижче 4, або барботування нітрозного газу у водну суспензію каталізатора з підтримкою рН розчину не нижче 4, дозволяє практично повністю вилучити домішки Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> з відпрацьованих каталізаторів без вилучення основних його компонентів.