

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль

УДК 665.64.097.3+67.08

РЕФЕРАТ

В статье представлены результаты экспериментальных исследований комплексной переработки отработанного катализатора крекинга с получением соединений лантана, сорбента ионов металлов либо микроэлементной добавки. Результаты исследования технологии переработки отработанного катализатора крекинга позволяют выбирать технологическую схему переработки в зависимости от требуемых свойств и направлений использования получаемых продуктов.

ABSTRACT

The article presents the results of the experimental work on complex processing of spent petroleum hydrocarbon cracking catalyst for production of the compounds of lanthanum, sorbents or microelement additive. The results of the research of the processing technology of spent petroleum hydrocarbon cracking catalyst allow you to select a flow chart of processing, depending on the desired properties and using of the obtained products.

Вовлечение в хозяйственный оборот отходов напрямую связано с решением проблемы охраны окружающей среды и с повышением эффективности использования природных ресурсов. Учитывая ограниченность сырьевой базы и необходимость удовлетворения потребностей многих отраслей промышленности за счет импорта, для Республики Беларусь этот вопрос имеет первостепенное значение. В связи с чем особенно важной является научная проработка вопросов использования в качестве сырья отходов производства. К таким отходам относится отработанный катализатор крекинга углеводородов (ОКК).

Комплексная переработка ОКК включает стадии кислотного выщелачивания редкоземельных элементов (РЗЭ), разделение суспензии ОКК с получением кислотного экстракта и твердого остатка, выделение концентрата лантана из кислотного раствора. Для получения товарных продуктов необходимо предусмотреть стадии промывки и сушки концентрата лантана и твердого остатка.

При реализации данной технологии на практике необходимо определить технологические параметры каждой стадии комплексной переработки, позволяющие получать продукты высокого качества при минимальных затратах реагентов и энергии.

Анализ входных переменных процесса кис-

лотного выщелачивания показал, что наиболее значимым из них являются массовое соотношение отработанного катализатора и кислоты в реакционной смеси, вид и концентрация используемой кислоты, температура проведения процесса, время выщелачивания, количество ступеней обработки, способ внесения кислоты.

При выборе выщелачивающего агента выходными переменными являются степень извлечения лантана в экстракт, состав получаемых концентратов, оцениваемый по содержанию лантана, алюминия и микропримесей. Как отражено в [1], азотная кислота, в сравнении с серной, является гораздо более эффективным экстрагентом лантана и, вместе с тем, в меньших количествах переводит в раствор алюминий. Степень извлечения лантана в кислотный экстракт достигает 85 % и более при использовании азотной кислоты с концентрацией 7 моль/л, максимальное извлечение серной кислотой достигает 53 % [1]. Использование азотной кислоты для выщелачивания лантана имеет также ряд преимуществ при разделении получаемых кислотных растворов:

- осаждением можно получить концентраты с более высоким содержанием лантана и меньшим алюминия;
- растворы нейтрализации, получаемые при осаждении лантана аммиаком, могут быть использованы в качестве азотного удобрения;

– в случае необходимости получения соединений лантана высокой степени чистоты может быть проведено их выделение из азотнокислых растворов методом экстракции ТБФ [2].

На основании проведенных исследований и с учетом максимального извлечения в экстракт лантана и алюминия по стехиометрии рассчитана потребность в азотной кислоте при проведении кислотного выщелачивания.

В экспериментах по обработке ОКК при реализации в технологическом режиме кислотного выщелачивания и получении опытной партии концентратов лантана кислоту брали с избытком в 1,5 раза (гидромодуль процесса 1 : 2).

Одним из определяющих факторов для выбора соотношения между отработанным катализатором и раствором кислоты является тепловой эффект реакции. Взаимодействие между компонентами реакционной смеси – экзотермический процесс, выделение тепла происходит до момента окончания реакции между ее компонентами. Исходя из этого, по тепловому эффекту можно определить время окончания лимитирующей стадии взаимодействия ОКК с азотной кислотой и подобрать гидромодуль процесса.

Установлено, что тепловой эффект реакции взаимодействия ОКК с раствором азотной кислотой (концентрация 7 моль/л) при их соотношении 1 : 2 составляет 168 кДж/г ($\Delta T = 3,4^{\circ}\text{C}$), при 1 : 4 – 141 кДж/г ($\Delta T = 2,4^{\circ}\text{C}$), 1 : 10 – 106 кДж/г ($\Delta T = 1,8^{\circ}\text{C}$).

Из рассчитанных значений теплового эффекта следует, что выбранный гидромодуль является обоснованным.

При выборе температурного режима обработки отработанного катализатора необходимо также учитывать тепловой эффект реакций, протекающих в растворе. Температура реакционной смеси определяется начальными температурами участвующих компонентов, тепловым эффектом взаимодействия кислоты с ОКК и тепловым эффектом растворения кислоты в воде.

Учет теплового эффекта взаимодействия ОКК с раствором кислоты позволит снизить расход теплоносителя на поддержание требуемой температуры выщелачивания.

Изменение температуры при протекании реакций взаимодействия отработанного катализатора с растворами кислот отражено в виде графических зависимостей на рисунках 1–3.

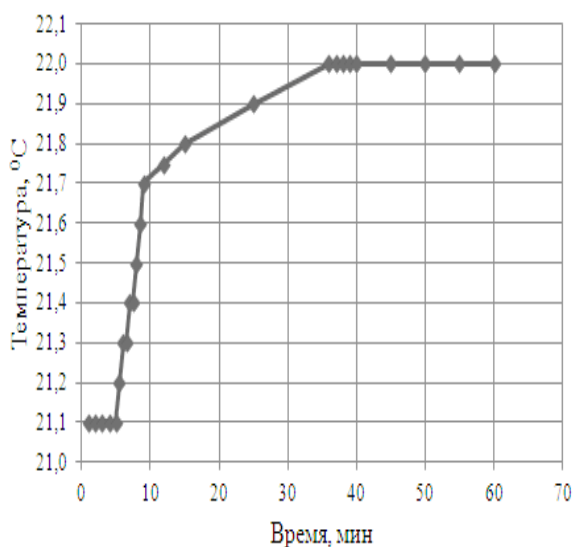


Рисунок 1 – Зависимость изменения температуры от времени при обработке ОКК раствором азотной кислоты концентрацией 4,6 моль/л

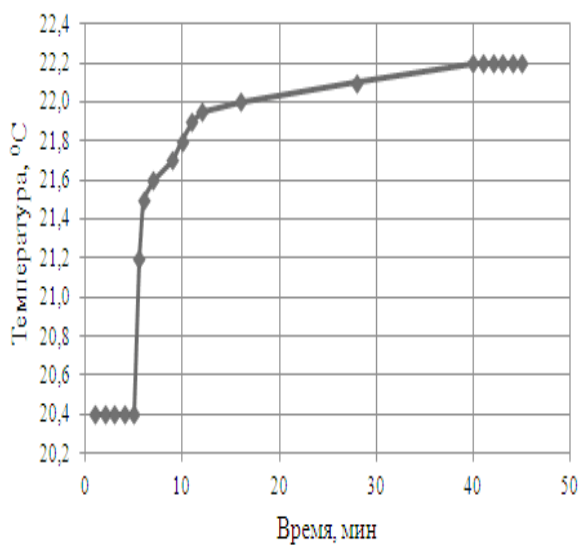


Рисунок 2 – Зависимость изменения температуры от времени при обработке ОКК раствором азотной кислоты концентрацией 7 моль/л

Расчет тепловых эффектов для различных концентраций кислот произведен на 1 г отработанного катализатора. Установлено, что тепловой эффект реакций взаимодействия ОКК с азотной кислотой концентрацией 4,6 моль/л составляет 53 кДж/г, 7,0 моль/л – 106 кДж/г, 14 моль/л – 334 кДж/г.

Что касается времени кислотного выщелачивания, исследования степени извлечения лантана в кислотный раствор показали, что увеличение времени обработки от 2 до 3 часов не приводит к существенному ее увеличению [2].

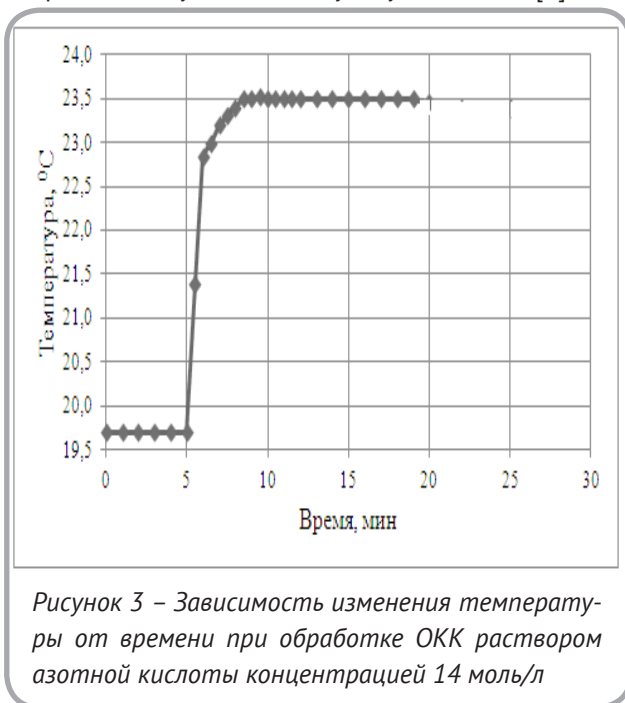


Рисунок 3 – Зависимость изменения температуры от времени при обработке ОКК раствором азотной кислоты концентрацией 14 моль/л

Извлечение лантана было проведено одноступенчатой обработкой ОКК азотной кислотой. Установлено, что однократная экстракция позволяет перевести в раствор максимальное количество лантана, что объясняется особенностями отработанного катализатора, в котором лантан не только включен в структуру цеолита, но и присутствует в ионообменной форме.

Разделение суспензии ОКК в растворе кислоты было проведено по двум вариантам: отделение экстракта центрифугированием и последующая промывка; предварительное разбавление экстракта перед отделением (центрифугированием) и получение за одну ступень разбавленного экстракта (степень разбавления выбирается в зависимости от требований к конечным продуктам). Осадки, полученные после отделения кислотного экстракта, имеют влажность 33 – 38 %.

Варианты обработки полученного твердого остатка после отделения раствора кислоты зависят от целей его дальнейшего использования: применение в качестве сорбента требует стадий промывки и термической обработки твердого остатка; в случае его использования в качестве микроэлементной добавки – стадия промывки

отсутствует. Сорбционная емкость полученного сорбента по ионам железа достигает 2 мг-экв/г.

Для разделения полученных кислотных экстрактов можно предложить различные способы, выбор одного из них определяется требованиями к конечному продукту (концентрату).

В работе были рассмотрены такие варианты, как:

- нейтрализация кислотного экстракта раствором аммиака до pH 8,2 с получением концентратов, содержащих соединения алюминия и лантана;
- осаждение соединений лантана карбонатом натрия, протекающее до pH 4,72 и сопровождающееся частичным осаждением соединений алюминия;
- дробное осаждение соединений алюминия и лантана в различных диапазонах pH при нейтрализации раствором аммиака [3, 4].

При проведении дробного осаждения соединений алюминия и лантана в различных диапазонах pH стадия разделения кислотного экстракта состоит из двух этапов – отделение соединений алюминия и лантана при pH 3,5 – 6,3 и 7,2 – 8,2 соответственно.

Принципиальная схема комплексной переработки отработанного катализатора представлена на рисунке 4.

В рассмотренных случаях необходимой стадией для получения продуктов переработки является обезвоживание концентратов. Содержание влаги в полученных концентратах достигает 97 – 98,5 %, что требует их дальнейшей обработки. Установлено, что обезвоживание осадков нейтрализации кислотных экстрактов на вакуум-фильтре ($\Delta P = 0,05$ Мпа) обеспечивает снижение их влажности до 55,0 % – 57,0 %, центрифугирование (3000 мин^{-1} , 5 минут, фактор разделения 3500) до влажности 65 – 68%.

Режим термической обработки полученных концентратов выбирается в зависимости от направления использования. При необходимости получения оксидов алюминия и лантана осадки прокаливают при температуре 450–500°C.

Результаты исследования технологии переработки отработанного катализатора крекинга позволяют выбирать технологическую схему переработки в зависимости от требуемых свойств и направлений использования про-

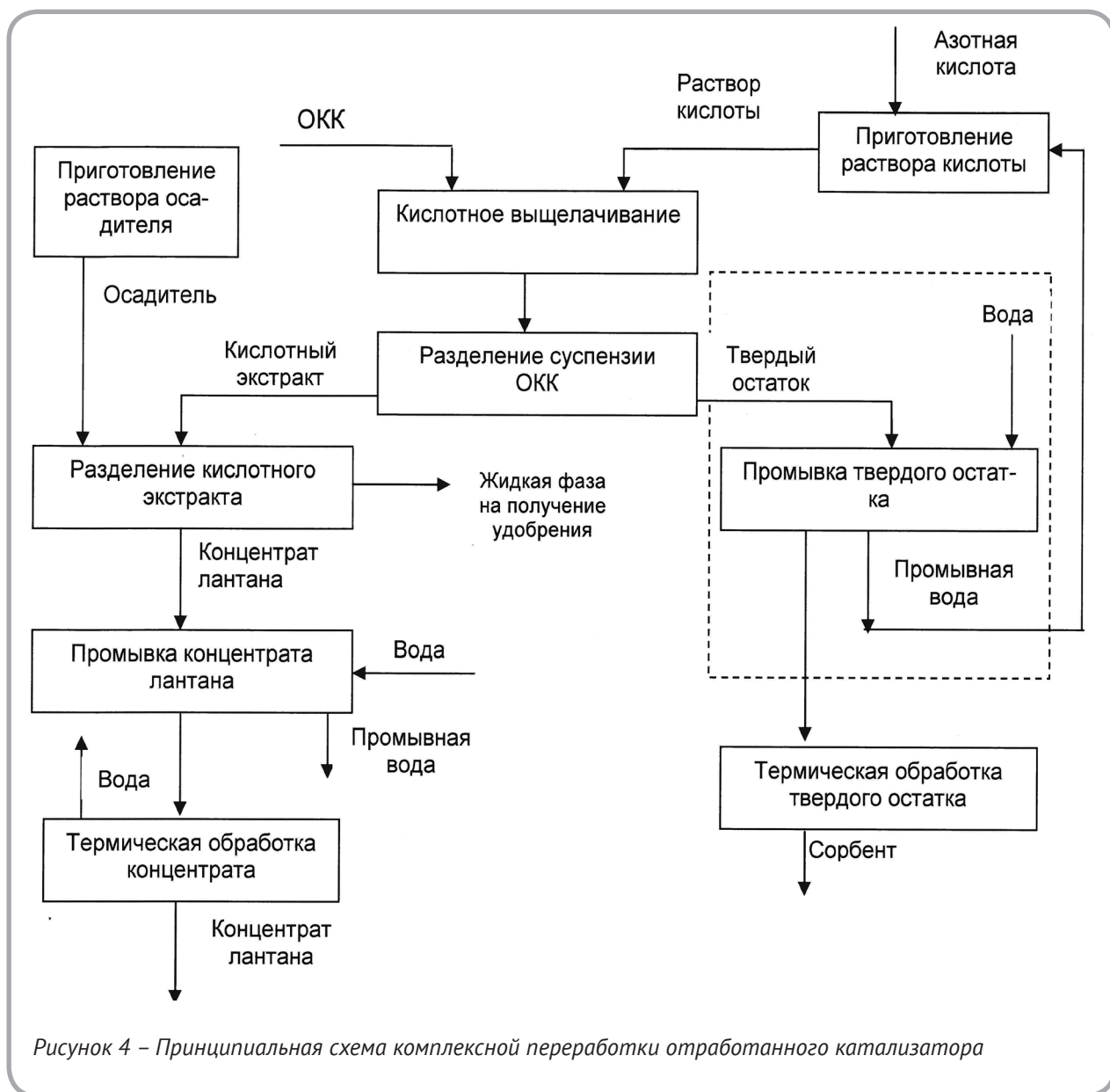


Рисунок 4 – Принципиальная схема комплексной переработки отработанного катализатора

дуктов. Получаемый концентрат лантана может быть использован в технологии производства катализаторов, для получения лантансодержащих микроудобрений, в производстве технической керамики.

В соответствии с ТУ СТ ТОО 38960949–002–2006 «Азотнокислый раствор редкоземельных элементов» компонентом, определяющим возможность использования азотнокислых растворов лантана, является присутствие в них железа (не более 0,01% по отношению к массе оксидов РЗЭ). В азотнокислом концентрате, полученном из отработанного катализатора крекинга, концентрация железа составляет 24 – 34 мг/дм³. Пересчет содержания железа к содержанию

лантана (в пересчете на оксид) свидетельствует о том, что $m(Fe) : m(La_2O_3)$ меньше 0,01 %. Этот факт свидетельствует о возможности использования полученных азотнокислых экстрактов в технологии производства катализаторов.

Проведенные экспериментальные исследования состава и свойств отработанного катализатора крекинга, условий извлечения из него лантана свидетельствуют о возможности его комплексной переработки с получением соединений РЗЭ и сорбента ионов металлов, микроэлементной добавки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Козловская, И. Ю. Кислотное выщелачивание редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2011. – Вып. XIX. – С. 75–78.
2. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология : в 3 кн : учеб. для вузов / С. С. Коровин [и др.]; под ред. С. С. Коровина. – Москва : МИСИС, 1996. – Кн. 1. – 376 с.
3. Козловская, И. Ю. Осаждение редкоземельных элементов из кислотного концентрата отработанного цеолитсодержащего катализатора / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцуль // Вестник ВГТУ. – 2011. Вып. 20 – С. 112–117.
4. Козловская, И. Ю. Выделение лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2012. – Вып. XX – С. 62–66.

Статья поступила в редакцию 21.02.2013 г.