

**ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО
КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ***Белорусский государственный технологический университет, Минск*

Вовлечение в хозяйственный оборот отходов производства является важной задачей в области охраны окружающей среды, позволяющей не только снизить воздействие на ее компоненты, но и получить ценное сырье для различных отраслей промышленности. В настоящий момент уровень использования отходов производства в Республике Беларусь недостаточно высок и составляет 42,9% [1].

На нефтеперерабатывающих предприятиях серьезной проблемой является отработанный цеолитсодержащий катализатор, который используется в процессах крекинга углеводородов нефти. Доля каталитического крекинга в общем объеме нефтепереработки составляет 10-15%, при этом расход катализатора в среднем равен 1,1 кг/т сырья [2].

Образование отхода происходит не непосредственно в процессе крекинга, а при регенерации катализатора. Регенерация состоит из трех этапов: 1) отпарка адсорбированных углеводородов с целью снижения нагрузки на регенератор; 2) выжигание кокса кислородом воздуха при температуре 650–750 °С; 3) обработка регенерируемого катализатора водяным паром (гидратация катализатора) для поддержания его активности [3]. В процессе регенерации наблюдается унос частиц катализатора, которые затем улавливаются электрофильтром и переходят в отход.

Катализатор крекинга углеводородов нефти состоит из матрицы и цеолита (чаще всего при производстве катализаторов крекинга применяют синтетические цеолиты типа Y). Массовая доля цеолита, равномерно распределенного в матрице, составляет 3–20%. Он имеет уникальное свойство: цеолитный каркас, образованный тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{4-}$, пронизан полостями и каналами, в которых находятся молекулы воды и катионы металлов [4], благодаря чему катализатор на основе цеолита обладает высокой обменной и сорбционной способностью.

Цеолит Y получают в натриевой форме, которая неактивна в реакциях крекинга, поэтому для придания цеолиту высокой активности проводят замещение катионов натрия на катионы редкоземельных элементов. При этом содержание редкоземельных элементов в катализаторе составляет 1,7–2,0% [2]. Среднее содержание редкоземельных элементов в породах составляет $1 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}\%$, содержание в минералах (лопарит, эшинит, приорит, монацит и др.) изменяется в пределах – от 3 до 75% (в пересчете на оксиды) [5].

Таким образом, состав и свойства данного отхода свидетельствуют о возможности его использования в качестве сырья для получения редкоземельных элементов (РЗЭ), а также в качестве сорбента в технологии очистки сточных вод.

Цель работы – извлечение редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, исследование сорбционных свойств отхода до и после обработки.

Объект исследования – отработанный катализатор крекинга углеводородов, отобранный на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод» (образование его на предприятии достигает 2-х тыс. тонн в год).

Материалы и методы. Для достижения поставленной цели был определен состав отработанного цеолитсодержащего катализатора; проведен анализ литературных данных и патентной документации, на основании которого подобраны реагенты для извлечения РЗЭ; реализована сорбция ионов железа отработанным катализатором и отходом после извлечения редкоземельных элементов.

С целью получения элементного состава отработанного катализатора провели его рентгенофлуоресцентный анализ; для определения фазового состава отхода использовали рентгенофазовый анализ; содержание редкоземельных элементов в экстракте определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии; сорбционные свойства отработанного катализатора до и после извлечения РЗЭ устанавливали по значению статической обменной емкости (СОЕ) по ионам железа; концентрацию ионов железа определяли фотометрическим методом [6].

Результаты и их обсуждение. Элементный состав отработанного катализатора крекинга следующий: О – 50,28 %; Al – 25,85 %; Si – 21,58 %; Na – 0,49 %, РЗЭ – 1,8 %. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что алюминий в образцах катализатора находится в виде оксида различных модификациях, основной из которых является δ -форма. Кремний также присутствует в виде оксида и в незначительном количестве в нестехиометрическом соединении с кислородом.

Для извлечения редкоземельных элементов был рассмотрен метод кислотного выщелачивания. Обработку отработанного катализатора крекинга проводили концентрированными серной и азотной кислотами и их растворами. Температуру проведения процесса изменяли в диапазоне от 25 до 90°C, время обработки составляло 1–3 ч. Экстракцию проводили при перемешивании.

В результате выполнения работы было установлено, что степень извлечения редкоземельных элементов зависит от вида выщелачивающего агента и условий проведения процесса. Так при использовании азотной кислоты степень извлечения редкоземельных элементов достигает 85,0–99,9%. Для серной кислоты максимальное извлечение РЗЭ составляет 45–53%.

Для исследования сорбционных свойств была определена статическая обменная емкость отработанного катализатора, отработанного катализатора после экстракции раствором азотной и серной кислот. Определение сорбционной емкости проводилось по ионам железа (III) в диапазоне концентраций металла от 1 мг/л до 100 мг/л при pH = 3–5. Контроль значения величины pH обязателен, т.к. при его увеличении больше 7,5 возможно осаждение ионов железа за счет образования гидроксокомплексов.

Наибольшей сорбционной емкостью по ионам железа (III) обладает отработанный катализатор после экстракции РЗЭ раствором серной кислоты – для него сорбционная емкость достигает 75 мг/г сорбента. Для сорбента после азотнокислой обработки максимальное значение COE – 30 мг/г сорбента. Отработанный катализатор обладает наименьшей сорбционной емкостью, которая составляет 13 мг/г сорбента.

Заключение. Таким образом, полученные результаты исследований свидетельствуют о возможности комплексной переработки отработанного цеолитсодержащего катализатора крекинга углеводородов нефти с получением концентрата редкоземельных элементов и сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Литературные источники

1. Состояние природной среды Беларуси. Ежегодный экологический бюллетень / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь / под общ. ред. В.Ф.Логинова. – Минск, 2010. – 395 с.
2. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей / А. К. Мановян. –М: Колос, 2004. – 456 с.
3. Покопюк, С.Г., Масагутов, Р.М. промышленные установки каталитического крекинга / С.Г. Покопюк, Р.М. Масагутов – Москва: Химия, 1974. – 176 с.
4. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек . – М: Мир, 1976. – 782 с.
5. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. – 455 с.
6. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.

I. Kazlouskaya , W. Martcul

**PROCESSING OF WASTE ZEOLITE CATALYST OF PETROLEUM
HYDROCARBON CRACKING**

Belarusian State Technological University Minsk

Summary

An important area of environmental protection is processing and recycling of wastes. A perspective direction of recycling of waste catalyst of petroleum hydrocarbon cracking is the extraction of rare earth elements and the production of sorbents for wastewater treatment.