

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16344**

(13) **С1**

(46) **2012.10.30**

(51) МПК

C 22B 59/00 (2006.01)

C 22B 3/06 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛАНТАНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО
КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

(21) Номер заявки: а 20110072

(22) 2011.01.18

(43) 2012.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Марцуль Владимир Нико-
лаевич; Козловская Инна Юрьевна;
Шляхтенко Владимир Леонидович
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) RU 2048556 C1, 1995.
RU 2034066 C1, 1995.
ВУ 6905 C1, 2005.
JP 2007-231382 A.
GB 886179, 1962.

(57)

Способ извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, заключающийся в том, что осуществляют выщелачивание лантана 5 М раствором азотной кислоты при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10 в течение 3 часов, отделяют жидкую фазу и подщелачивают водным раствором аммиака или гидроксида натрия до рН 3,5-5,2, отделяют раствор от осадка гидроксида алюминия и подщелачивают до рН 8,0-8,2, образовавшийся осадок гидроксида лантана отделяют и подвергают термическому разложению при температуре 500-550 °С.

Изобретение относится к способам извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, который представляет собой композиционный материал, состоящий из матрицы и цеолита, модифицированного ионами лантана.

Известен ряд способов извлечения редкоземельных элементов из отходов. Основным направлением является вскрытие их кислотными реагентами, в качестве которых используются минеральные кислоты и катионные ионообменники в H^+ -форме.

Существует способ извлечения редкоземельных и радиоактивных металлов из сернокислотной пульпы при соотношении фаз Т:Ж = 1:(5-10), температуре 18-80 °С, плотности тока 0,5-5,0 mA/cm² и времени обработки 0,25-1,5 ч в катодной зоне электролизера в условиях, поддерживающих выделение на катоде водорода. Степень извлечения составляет от 32 до 99 % в зависимости от условий обработки [1].

При сернокислотном выщелачивании редкоземельных элементов из красного шлама исходное сырье с криолитом подвергают восстановительной плавке при 1000 °С с последующим разделением продуктов плавки на жидкую и твердую фазы. Жидкую фазу после охлаждения и кристаллизации выщелачивают щелочным раствором с получением из него криолита. Твердую фазу подвергают восстановительной плавке. Кислотное выщелачивание проводят из шлама после восстановительной плавки. Процесс разделения компонен-

ВУ 16344 С1 2012.10.30

тов обусловлен различной растворимостью оксидов металлов в расплаве криолита. Общее извлечение оксидов редкоземельных элементов составляет 77,73 % [2].

Недостатками предложенных способов являются большой расход реагентов на нейтрализацию оксидов макроэлементов (кальций, магний, стронций, алюминий, железо), сложность выделения редкоземельных металлов из многокомпонентных растворов. Процессы электролитического выделения и восстановительной плавки характеризуются значительными энергозатратами.

Процесс извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов от их сжигания включает кислотное выщелачивание 1 М-4,5М раствором азотной кислоты при Т:Ж = 1:8, температура 90 °С в течение часа, упаривание раствора, экстракцию редкоземельных металлов и иттрия из растворов трибутилфосфатом в керосине при О:В = 1:1 (3 ступени), промывку экстракта 1М раствором азотной кислоты при О:В = 30:1, реэкстракцию редкоземельных элементов водой. Рафинат далее упаривают, а осадок прокачивают при 700 °С. Степень извлечения редкоземельных элементов составляет свыше 80 % [3].

Недостатками предложенного способа являются трудоемкость, значительные энергозатраты, а также существенное воздействие на окружающую среду.

Известен ряд способов выщелачивания редкоземельных элементов жидкими карбоновыми кислотами. В качестве выщелачивающего агента используются кислоты с числом атомов углерода в молекуле более 5 или их смеси при массовом соотношении сухой твердой и жидкой фаз 1:(7-10) при 30-80 °С в течение 0,5-5,0 ч [4], а также кислоты жирного ряда с числом атомов углерода в молекуле менее 3 при массовом соотношении сухой твердой и жидкой фаз 1:(4-18) и концентрации кислот 3-25 % при 30-80 °С в течение 0,5-3,0 ч [5]. Степень извлечения целевых компонентов достигает 62 % при использовании кислот с содержанием атомов углерода менее 3 и 24 % при выщелачивании кислотами с числом атомов углерода в молекуле более 5.

Недостатком данных способов является то, что из отходов в значительном количестве извлекается алюминий и кальций, а степень извлечения редкоземельных элементов невысока.

Задачей, на решение которой направлен заявляемый способ, является извлечение лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти при снижении энергозатрат, уменьшении воздействия на окружающую среду при комплексной переработке отхода.

Решение поставленной задачи заключается в том, что выщелачивание лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти осуществляют 5 М раствором азотной кислоты при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10 в течение 3 часов, отделяют жидкую фазу и подщелачивают водным раствором аммиака или гидроксида натрия до рН 3,5-5,2, отделяют раствор от осадка гидроксида алюминия и подщелачивают до рН 8,0-8,2, образовавшийся осадок гидроксида лантана отделяют и подвергают термическому разложению при температуре 500-550 °С.

Преимуществами заявляемого способа являются комплексная переработка отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, снижение энергозатрат, уменьшение воздействия на окружающую среду, что достигается кислотным выщелачиванием лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, последовательным подщелачиванием образующегося экстракта водным раствором аммиака или гидроксида натрия для отделения гидроксида лантана, который подвергают термическому разложению.

Твердая фаза после кислотного выщелачивания может быть использована в качестве сорбента ионов тяжелых металлов, растворы нитрата аммония или нитрата натрия, полученные при подщелачивании, используются в качестве удобрения.

Изобретение поясняется примерами, приведенными ниже.

Пример 1.

Отработанный катализатор крекинга, содержащий 1,8 % лантана, нагревают при периодическом перемешивании с 5 М раствором азотной кислоты при Т:Ж = 1:10, при температуре 90 °С в течение 3 часов. Отделяют твердую фазу от кислотного экстракта. В

BY 16344 C1 2012.10.30

экстракт извлекается 89,1 % лантана. Экстракт подщелачивают водным раствором аммиака до pH 3,5-5,2, отделяют образующийся осадок гидроксида алюминия, а оставшийся раствор подщелачивают до pH 8,0-8,2, отделяют гидроксид лантана, который подвергают термическому разложению при температуре 500-550 °С.

Пример 2.

Отработанный катализатор крекинга, содержащий 1,8 % лантана, нагревают при периодическом перемешивании с 5М раствором азотной кислоты при Т:Ж = 1:10, при температуре 90 °С в течение 1 часа. Отделяют твердую фазу от кислотного экстракта. В экстракт извлекается 78,4 % лантана. Экстракт подщелачивают водным раствором аммиака до pH 3,5-5,2, отделяют образующийся осадок гидроксида алюминия, а оставшийся раствор подщелачивают до pH 8,0-8,2, отделяют гидроксид лантана, который подвергают термическому разложению при температуре 500-550 °С.

Пример 3.

Отработанный катализатор крекинга, содержащий 1,8 % лантана, нагревают при периодическом перемешивании с 5М раствором азотной кислоты при Т:Ж = 1:10, при температуре 90 °С в течение 4 часов. Отделяют твердую фазу от кислотного экстракта. В экстракт извлекается 89,6 % лантана. Экстракт подщелачивают водным раствором аммиака до pH 3,5-5,2, отделяют образующийся осадок гидроксида алюминия, а оставшийся раствор подщелачивают до pH 8,0-8,2, отделяют гидроксид лантана, который подвергают термическому разложению при температуре 500-550 °С.

Пример 4.

Отработанный катализатор крекинга, содержащий 1,8 % лантана, нагревают при периодическом перемешивании с 5М раствором азотной кислоты при Т:Ж = 1:10, при температуре 90 °С в течение 3 часов. Отделяют твердую фазу от кислотного экстракта. В экстракт извлекается 88,9 % лантана. Экстракт подщелачивают водным раствором аммиака до pH 3,5-5,2, отделяют образующийся осадок гидроксида алюминия, а оставшийся раствор подщелачивают до pH 8,0-8,2, отделяют гидроксид лантана, который подвергают термическому разложению при температуре 500-550 °С.

Предлагаемый способ позволяет извлечь лантан из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти с высокими показателями его выделения в кислотный экстракт. Увеличение времени обработки от 1 до 3 часов позволяет повысить степень кислотного выщелачивания от 78,4 до 89,1 %, но увеличение времени обработки более трех часов нецелесообразно, т.к. степень кислотного выщелачивания лантана возрастает незначительно. Использование в качестве подщелачивающего реагента водного раствора аммиака или гидроксида натрия не оказывает существенного влияния на условия осаждения гидроксида лантана.

Таким образом, кислотное выщелачивание лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, последовательное подщелачивание образующегося экстракта водным раствором аммиака или гидроксида натрия для отделения гидроксида лантана, который подвергают термическому разложению, позволяет решить поставленную задачу.

Источники информации:

1. Патент РФ 2170775, МПК С 22В 59/00, 60/00, 3/08, 7/00, 2001.
2. Патент РФ 1704483, SU МПК⁶ С 22В 59/00, 1996.
3. Патент РФ 2293134, МПК С 22В 59/00, С 22В 3/06, С 22В 3/26, 2007.
4. Патент РФ 2034066, МПК⁶ С 22В 21/00, 26/20, 59/00, С 01F 7/02, 1995.
5. Патент РФ 2048556, МПК⁶ С 22В 21/00, 26/20, 59/00, С 01F 7/02, 1995.