

УДК 66.097.38+669.25.01

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО МЕТОДА УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ АЛЮМО-КОБАЛЬТ (НИКЕЛЬ) – МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Суворин А. В.

## THE RESULTS OF PYROMETALLURGICAL METHOD UTILIZATION TESTS OF SPENT ALUMINIUM - COBALT (NICKEL) – MOLYBDENUM CATALYSTS

Suvorin A. V.

*Представлены основные результаты испытаний металлургической технологии утилизации отработавших в процессах гидрообессеривания нефтяных фракций и гидрирования сероорганических соединений природного газа алюмо-кобальт (никель)-молибденовых. Показано, что плавка отработанных катализаторов этого типа, эксплуатировавшихся в нефтехимических производствах без предварительного удаления из пор остатков нефтепродуктов невозможна из-за высокой вероятности взрыва.*

**Ключевые слова:** отработанные катализаторы, состав, нефтепродукты, металлургическая переработка, пиролиз.

**1. Введение.** В настоящее время в Мировой практике пирометаллургические и гидрометаллургические методы утилизации отработанных металлосодержащих гетерогенных катализаторов являются одними из наиболее распространенных [1]. Пирометаллургической переработке подвергаются катализаторы, содержащие *Fe, Cr, Zn, Ni* и реже *Co* и *Cu*. Конечным продуктом такой переработки являются индивидуальные металлы или сплавы.

При входном контроле отработанных катализаторов, в основном, анализируется содержание в них каталитически активных компонентов. Остальные технические характеристики, такие как механическая прочность, пористость и содержание примесей, в том числе горючих, остаются, как правило, без внимания [2].

Целью данной работы является показать необходимость проведения полного химического анализа отработанных катализаторов перед их последующей переработкой.

**2. Изложение основных материалов.** Рассмотрим на примере испытаний укрупненной лабораторной дуговой плавильной печи, конструкция которой представлена в [3], процессы переработки близких по составу алюмо-кобальт-молибденовых, однако эксплуатировавшихся в различных производствах (гидрирование сероорганических примесей природного газа в

производстве аммиака и гидрообессеривания нефтяных фракций).

В процессах гидрообессеривания нефтяных фракций используются катализаторы, представляющие собой сочетание оксидов и сульфидов кобальта или никеля с оксидами либо сульфидами молибдена или вольфрама, нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [4]. В странах СНГ наибольшее распространение получили катализаторы АКМ (до 5% масс *CoO* и 15% масс *MoO}\_3*), АНМ (до 10% масс *NiO* и 12% масс *MoO}\_3*) и другие. Как правило, катализаторы в процессах гидрообессеривания нефтяных фракций эксплуатируются при температуре 350÷420°C, давлении 3,0÷5,2 МПа, объемной скорости подачи сырья 3,0÷4,4 ч<sup>-1</sup> и количестве циркулирующего  $\text{H}_2$  220÷240 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

Количество исходного сырья, а также продуктов гидрообессеривания, находящихся в порах отработанного и выгруженного из реактора катализатора, зависит от технологического режима его охлаждения (или возможной пассивации) перед выгрузкой и может достигать 20% масс. В работе [5] показано, что основная масса углеводородов, которые находятся в порах отработанного алюмоникельмолибденового катализатора, например GR-25P, представлена основными фракциями от  $C_{10}$  до  $C_{36}$ . Кроме этого данный отработанный катализатор содержит около 4,3% масс углерода и около 4,8% масс серу-органических соединений (в пересчете на S).

**3. Результаты исследований.** При проведении испытаний технологии пирометаллургической утилизации отработанных катализаторов АКМ (испытания проведены под руководством д.т.н., проф., ведущего научного сотрудника Физико-технического института металлов и сплавов НАН Украины Соколова В.М.) была принята следующая последовательность загрузки печи, представленная в таблице 1. Первые две порции катализатора загружались при подшихтовке плавней, последняя порция – без плавней. При проведении испытаний катализатор предварительно не измельчался.

В начале процесса плавки, когда осуществляется разогрев печи, большая часть углеводородов из пор катализатора испаряется до достижения температуры 550÷600°C.

Таблица 1.

**Режим работы плавильной печи при проведении опытно-промышленных испытаний**

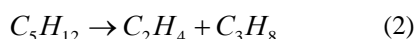
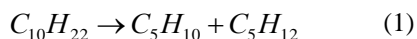
Порция катализатора	Количество катализатора, % от максимальной загрузки печи	Скорость подъема температуры в печи, °C/час	Достижимая температура, °C	Выдержка при температуре, час
1	50÷55	100÷200	1550÷1600	3,5÷4
2	25÷30	280÷300	1580÷1600	1,5÷2
3	15÷25	320÷350	1580÷1600	2,5÷3

Скорость испарения углеводородов увеличивается при предварительном измельчении гранул катализатора до 0,2÷0,5 мм и продувке воздухом с расходом от 4000 до 8000 ч<sup>-1</sup> [54].

При большой скорости подъема температуры в плавильной печи или при дозировании двух последующих порций отработанного катализатора в уже расплавленную массу с температурой 1550 ÷ 1600°C, устья пор в добавляемых порциях катализатора блокируются продуктами кристаллизации расплава за счет резкого снижения температуры. При проведении испытаний фактическое снижение температуры составило ΔT=400÷420°C. В результате снижения температуры до 1130÷1150°C и частичной кристаллизации плава произошло блокирование углеводородов в порах катализатора и с повышением температуры испарение углеводородов осуществлялось уже в замкнутый объем его пор.

Допустим, что в 6,2·10<sup>-4</sup> литрах объема пор 1 г. отработанного катализатора АКМ (удельный объем пор свежего катализатора АКМ находится на уровне 62 мм<sup>3</sup>/г [4]) содержится 0,2 г. декана (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>). При температуре 800°C в замкнутом объеме давление его паров составит ≈20,3 МПа. Эта величина близка к верхнему пределу механической прочности гранул на раздавливание по образующей для катализаторов АКМ или АНМ (24 МПа) [5]. Следовательно, уже при этой температуре возможно механическое разрушение гранул катализатора только за счет испарения углеводородов. При проведении испытаний отчетливо наблюдался треск внутри плавильной печи во время разогрева катализатора после загрузки второй порции катализатора в готовый расплав из первой порции.

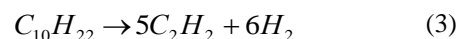
Кроме того, при температуре 800°C и выше возможна с достаточно большой скоростью деструкция тяжелых углеводородов с разрывом связи С-С, например по реакциям:



И так далее до С. Следовательно, в замкнутом объеме пор катализатора давление увеличится еще

как минимум в 4 раза только за счет протекания реакций (1) и (2). При температурах 800°C и более с большой вероятностью возможен также процесс термического пиролиза углеводородов с образованием водорода и ацетилена [6, 7]. Причем, с увеличением температуры в интервале 800÷1200°C при пиролизе нефтей, содержание водорода в продуктах реакции увеличивается от 17 до 49,2%, а ацетилена от 2 до 14%.

Исходя из стехиометрического уравнения пиролиза, например, декана:



должно произойти резкое 11-кратное увеличение объема, поскольку константа скорости реакции пиролиза углеводородов находится в интервале от нескольких десятых до нескольких единиц с<sup>-1</sup> [6].

Концентрация кислорода в свободном объеме, не приводящая к взрыву смесей большинства тяжелых углеводородов с воздухом (кислородом) ограничивается 10÷12% об. (при нормальных условиях), а для водорода – 4÷6% об. [8]. С повышением температуры эти концентрационные интервалы резко уменьшаются. Наличие кислорода в свободном объеме плавильной печи на уровне 16÷20 % об привело к ее выходу из строя за счет взрыва (растрескалась внутренняя футеровка печи).

При переработке в аналогичных условиях алюмо-кобальт-молибденовых катализаторов, которые эксплуатировались на стадии гидрирования сероорганических соединений в природном газе в производстве аммиака и метанола, подобной деформации печи не наблюдалось, поскольку эти отработанные катализаторы не содержали в своих порах остатков переработки нефтепродуктов.

**4. Выводы.** Исходя из изложенного выше, плавка отработанных катализаторов типа АКМ или АНМ, эксплуатировавшихся в нефтехимических производствах или производствах органического синтеза без предварительного удаления из пор катализаторов остатков нефтепродуктов невозможна из-за высокой вероятности взрыва.

При реактивации подобных катализаторов в нефтехимических производствах удаление углеводородов из пор осуществляют, например, промывкой растворителями, прогревом катализаторов в токе водяного пара, в смеси воздуха (инертных газов) и водяного пара или только в среде воздуха при температурах 500°C и более [5, 9]. Количество дозируемого воздуха в печь (реактор) рассчитывается исходя из получения в качестве продукта окисления углеводородов CO<sub>2</sub>. Скорость подъема температуры ограничивается 100 °C/час для более полного удаления углеводородов из пор катализаторов. Следует рекомендовать также разовую загрузку катализатора в печь или осуществлять дозировку катализатора после предварительного извлечения органических примесей.

## Л и т е р а т у р а

1. Bina Singh. Treatment of spent catalyst from the nitrogenous fertilizer industry - A review of the available methods of regeneration, recovery and disposal // Journal of Hazardous Materials. – 2009. - №167 - P. 24 – 37.
2. Sokolov V. M. Substitution of Alumina by Spent Catalyst Carrier in the Refractory Production / Vladislav M. Sokolov, Ludmila G. Litvin, Valeriy V. Martynenko and others // Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology ["REWAS-04"], (Madrid, Spain, 26 - 29 September. 2004), 2004 - P. 381-390.
3. Sokolov V. M. Recent Results in Recovery of Metals with a Roasting Hearth Plasma Furnace / Sokolov V. M. // Second International Conference on the Recycling of Metals, (Mexico, 16 - 20 Sept. 1994), 1994 - P. 165 – 167.
4. Радченко Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Радченко Е. Д., Неведов Б. К., Алиев Р. Р. - М.: Химия, 1987. - 223 с.
5. Дробонюг Н. М. Технологія отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих катализаторів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» / Н. М. Дробонюг. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2005. - 20 с.
6. Потехин В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – Санкт-Петербург : ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
7. Мамедов Б.Б. Процеси вторинної переробки нафти: підручник / Б.Б. Мамедов, С.О. Кудрявцев. – Луганськ: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2011. – 216 с.
8. Розловский А. И. Научные основы техники безопасности при работе с горючими газами и парами / А. И. Розловский. - М.: Химия, 1972. - 356 с.
9. Масагутов Р. М. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Р. М. Масагутов, Б. Ф. Морозов, Б. И. Кутепов. - М.: Химия, 1987. - 143 с.
5. Drobonyog N. M. Tehnologija otrimannja spoluk vanadiju ta molibdenu z vid-prac'ovanih katalizatoriv : avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. tehn. nauk : spec. 05.17.01 «Tehnologija neorganichnih rechovin» / N. M. Dro-bonyog. – Harkiv: NTU „HPI”, 2005. - 20 s.
6. Potehin V. M. Osnovy teorii himicheskikh processov tehnologii organi-cheskikh veshhestv i neftepererabotki. / V. M. Potehin, V. V. Potehin. –Sankt-Peterburg : HIMIZDAT, 2005. – 912 s.
7. Mamedov B.B. Procesi vtorinnoi pererobki nafti: pidruchnik / B.B. Ma-medov, S.O. Kudrjavcev. – Lugans'k: vid-vo SNU ii. V. Dalja, 2011. – 216 s.
8. Rozlovskij A. I. Nauchnye osnovy tehniki bezopasnosti pri rabote s go-rjuchimi gazami i parami / A. I. Rozlovskij. - M.: Himija, 1972. - 356 s.
9. Masagutov R. M. Regeneracija katalizatorov v neftepererabotke i neftehimii / R. M. Masagutov, B. F. Morozov, B. I. Kutepov. - M.: Himija, 1987. - 143 s.

## R e f e r e n c e s

1. Bina Singh. Treatment of spent catalyst from the nitrogenous fertilizer industry - A review of the available methods of regeneration, recovery and disposal // Journal of Hazardous Materials. – 2009. - №167 - R. 24 – 37.
2. Sokolov V. M. Substitution of Alumina by Spent Catalyst Carrier in the Refractory Production / Vladislav M. Sokolov, Ludmila G. Litvin, Valeriy V. Martynenko and others // Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology ["REWAS-04"], (Madrid, Spain, 26 - 29 September. 2004), 2004 - R. 381-390.
3. Sokolov V. M. Recent Results in Recovery of Metals with a Roasting Hearth Plasma Furnace / Sokolov V. M. // Second International Conference on the Recycling of Metals, (Mexico, 16 - 20 Sept. 1994), 1994 - P. 165 – 167.
4. Radchenko E. D. Promyshlennye katalizatory gidrogenizacii pro-cessov nefteperabotki / Radchenko E. D., Nefedov B. K., Aliev R. R. - M.: Himija, 1987. - 223 s.

**Суворін О. В. Результати випробувань пірометалургічного методу утилізації відпрацьованих алюмо-кобальт (нікель) – молібденових катализаторів**

*Представлені основні результати випробувань металургійної технології утилізації відпрацьованих у процесах гідрознеєсіркування нафтових фракцій і гідрування сіркоорганічних сполук природного газу алюмо-кобальт(нікель)-молібденових катализаторів. Показано, що плавлення відпрацьованих катализаторів цього типу, що експлуатувалися в нафтохімічних виробництвах без попереднього видалення з пір залишків нафтопродуктів неможлива внаслідок високої вірогідності вибуху.*

**Ключові слова:** відпрацьовані катализатори, склад, нафтопродукти, металургійна переробка, піроліз.

**Suvorin A. V. The results of pyrometallurgical method utilization tests of spent aluminium - cobalt (nickel) – molybdenum catalysts**

*The main results of metallurgical technology utilization tests out-working in the processes of oil fractions hydrodesulfurization and hydrogenizing of sulfur-organic matters in natural gas of aluminium-cobalt-molybdenum and aluminium-nickel-molybdenum catalysts are presented. It is rotined that melting of AKM or ANM type spent catalysts, exploited in petrochemical productions without the preliminary deleting from the catalysts pores of oil products tailings impossible from high probability of explosion. Proposes options for pretreatment of spent catalysts*

**Keywords:** spent catalysts, composition, petroleum, metallurgical processing, pyrolysis.

**Суворін Олександр Вікторович** - д.т.н., доцент, завідувач кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк). [avsuvorin@rambler.ru](mailto:avsuvorin@rambler.ru)

*Рецензент:* Гликин М. А. - д. т. н., професор

Стаття подана 04.11.2013