(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202192326 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.03.31

(22) Дата подачи заявки
2021.09.21

(51) Int. Cl. ***B01D 53/62*** (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01)
B01J 23/84 (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СЖИГАНИЯ ИЛОВОГО ОСАДКА И СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЭТОГО КАТАЛИЗАТОРА

(31) **2020131546; 2020131549; 2020131550; 2020131551**
(32) **2020.09.25**
(33) **RU**

(71) Заявитель:
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "РВК. КАТАЛИЗ" (ООО "РВК. КАТАЛИЗ") (RU)

(72) Изобретатель:
Федоров Александр Викторович, Ермаков Дмитрий Юрьевич, Дубинин Юрий Владимирович, Языков Николай Алексеевич, Яковлев Вадим Анатольевич (RU)

(74) Представитель:
Левкин А.Ю. (RU)

(57) Группа изобретений относится к катализатору и способу его приготовления. Сущность группы изобретений заключается в катализаторе, состоящем из оксидного носителя оксида алюминия Al_2O_3 в количестве не более 50 мас.%, активного компонента Fe_2O_3 в количестве 48-75 мас.%, а также CuO в количестве 0, 2-3, 3,5-6 мас.%, и/или Mn_2O_3, и/или Co_2O_3, и/или Cr_2O_3 в количестве 2-10 мас.%. Технический результат заключается в повышении активности заявляемого катализатора глубокого окисления, приготовленного методом жидкостного формования, влияющей на степень выгорания иловых осадков коммунальных очистных сооружений в процессе их сжигания и снижение потерь катализатора в процессе эксплуатации за счет узкого распределения гранул катализатора по размерам.

202192326 A1

202192326 A1

МПК: B01J 23/72

Катализатор для сжигания илового осадка и способ приготовления этого катализатора

Группа изобретений относится к катализатору и способу его приготовления.

Известен катализатор сжигания топлива, представляющий собой оксид алюминия, содержащий хромит магния и оксид алюминия следующего состава: хромит магния 10-26 мас. %, оксид алюминия 74-90% [SU1216862, дата публикации: 23.12.1991, МПК: B01J 23/26].

Известный катализатор обладает повышенной термостабильностью и износоустойчивостью, однако в некоторых технологических процессах с повышенными экологическими требованиями активности данного катализатора недостаточно для полного исключения эмиссии оксида углерода (Закономерности глубокого каталитического окисления некоторых классов органических соединений и развитие научных основ каталитического сжигания топлива в каталитических генераторах тепла: Дис. докт. хим. наук: 02.00.15 / Исмагилов З.Р. Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. - Новосибирск, 1988. - 502 с.).

Известен катализатор для сжигания топлива, представляющий собой оксид алюминия, содержащий одновременно хромит меди-магния общей формулы: Mg1-xCuxCr2O4, где x=0.08-0.40[SU1295566, дата публикации: 18.06.1985 г. МПК: B01J 23/86].

Преимуществом известного катализатора является его повышенная термостабильность, износоустойчивость и активность в окислении органических веществ и CO. Однако недостатком известного катализатора является то, что в качестве носителя используются сферические гранулы оксида алюминия, полученные по сложной многостадийной технологии методом жидкостного формования. В связи с этим возникает проблема высокой стоимости носителя и, соответственно, катализатора на его основе.

В качестве прототипа выбран катализатор, содержащий в качестве активного компонента оксиды переходных металлов или их смеси, нанесенные на оксидный носитель в виде гранул пропанта, состоящего из кварца и силикатов магния, или его модификаций. [RU2577253, дата публикации: 10.03.2016 г. МПК: B01J 23/72].

Преимуществом прототипа является высокая активность и высокая механическая прочность катализатора. Однако из-за не высокой удельной поверхности оксидного носителя – модифицированного пропанта, его активность оказалось недостаточной, чтобы

эффективно и экологически безопасно реализовать процесс сжигания иловых осадков в кипящем слое катализатора.

Техническая проблема, на решение которой направлена группа изобретений, заключается в разработке катализатора, не уступающего по своей активности известным катализаторам на основе оксидов переходных металлов в процессе сжигания иловых осадков коммунальных очистных сооружений.

Технический результат, на достижение которого направлена группа изобретений, заключается в повышении активности заявляемого катализатора приготовленного методом жидкостного формования, влияющей на степень выгорания иловых осадков коммунальных очистных сооружений в процессе их сжигания и снижение потерь катализатора в процессе эксплуатации за счет узкого распределения гранул катализатора по размерам.

Сущность первого изобретения из группы изобретений заключается в следующем.

Катализатор для сжигания илового осадка, отличающийся тем, что состоит из оксидного носителя оксида алюминия Al2O3 в количестве не более 50 мас. %, активного компонента Fe2O3 в количестве 48-75 мас. %, а также CuO в количестве 0 мас. %, 2-3 мас. %, 3,5-6 мас. %, и/или Mn2O3, и/или Co2O3, и/или Cr2O3 в количестве 2-10 мас. %

Сущность второго изобретения из группы изобретений заключается в следующем.

Способ приготовления катализатора для сжигания илового осадка, отличающийся тем, что гранулы катализатора получают из активного компонента на основе оксидов переходных металлов или их смеси с содержанием не менее 50 мас.% в пересчете на сухое вещество, гидроксида алюминия, кислоты пептизатора и воды, с последующей их сушкой и прокаливанием, при этом полученный катализатор содержит в качестве оксидного носителя оксид алюминия в количестве не более 50 мас.%, а в качестве активного компонента Fe2O3 в количестве 48-75 мас. %, а также CuO в количестве 0 мас.%, 2-3 мас.%, 3,5-6 мас.% и/или Mn2O3 и/или Co2O3 и/или Cr2O3 в количестве 2-10 мас.%.

Группа изобретений поясняется следующими фигурами.

Фиг.1 — Сравнительные характеристики катализаторов для сжигания илового остатка (часть 1).

Фиг.2 — Сравнительные характеристики катализаторов для сжигания илового остатка (часть 2).

Фиг.3 — Сравнительные характеристики катализаторов для сжигания илового остатка (часть 3).

Фиг.4 — Принципиальная схема установки по каталитическому сжиганию в кипящем слое.

Для иллюстрации возможности реализации и более полного понимания сути группы изобретений ниже представлены варианты ее осуществления, которые могут быть любым образом изменены или дополнены, при этом настоящая группа изобретений ни в коем случае не ограничивается представленными вариантами.

Пример 1 (Прототип)

Гранулы пропанта диаметром 2-3 мм обрабатывают раствором КОН (мольная доля КОН в растворе составляет 40%) в течение 3 ч (при температуре, близкой к температуре кипения раствора), после охлаждения промывают дистиллированной водой до нейтрального pH и обрабатывают избытком 20% раствора азотной кислотой. Промывают дистиллированной водой до нейтрального pH, сушат при 110°С в течение 2 ч. Полученные гранулы носителя с удельной поверхностью 15 м2/г, состоящего по данным РФА из кварца SiO2 и силикатов магния (энстатита MgSiO3 и форстерита Mg2SiO4), содержащего SiO2 50 мас. %, MgO 31 мас. %, пропитывают раствором бихромата меди, сушат при 100 °С в течение 3 ч и прокаливают при 600 °С в течение 4 ч. Содержание активного компонента CuCr2O4 - 6 мас. %.

В качестве меры каталитической активности катализаторов в процессе сжигания иловых осадков коммунальных очистных сооружений была выбрана степень выгорания илового осадка в процессе сжигания. Испытания проводили в реакторе с кипящим слоем катализатора по методике, описанной в работе (Симонов А.Д., Чуб О.В., Языков Н.А. Каталитическое сжигание осадков сточных вод коммунального хозяйства. Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т.18. №6. С.749-753).

Установка включает реактор 1, теплообменник 2, внешний электронагреватель 3, ротаметры 4, бункер с иловым осадком 5, транспортер 6, эжектор 7, циклон 8, емкость для сбора зольных остатков 9, регулировочные вентили 10.

Способ сжигания илового осадка коммунальных очистных сооружений осуществляли следующим образом.

В реактор 1 загружают 400 мл катализатора с размером частиц 1.5-2.0 мм. Диаметр реактора 40 мм, высота 1000 мм. С помощью внешнего электронагревателя 3 слой катализатора в реакторе разогревают до необходимой рабочей температуры 500-700°С. Затем через ротаметры 4 подают воздух под газораспределительную решетку для псевдоожижения слоя катализатора и на эжектор 7. Общий расход воздуха составляет 3 м3/ч. Осадок в количестве 360 г/ч из бункера 5 подают по транспортеру 6 в эжектор 7, далее с воздухом отходы поступают в нижнюю часть кипящего слоя катализатора. Избыточную теплоту, выделившуюся при сгорании отходов, отводят с помощью водоохлаждаемого теплообменника 2. Твердые продукты сгорания отходов отделяют от

дымовых газов в циклоне 8 и собирают в емкости 9. Содержание влаги, летучих веществ и золы в исходном осадке и твердых продуктов сгорания определяют техническим анализом по ГОСТ 11014-2001, ГОСТ 6382-2001, ГОСТ 11022-95 соответственно. Степень выгорания горючей массы осадка определяют по формуле:

$$\beta = \frac{10000(A - B)}{A(100 - B)},$$

где А – зольность твердых продуктов сгорания, В – исходная зольность сухого осадка.

Активность катализатора в реакции окисления СО определяют на приборе «Хемосорб» импульсным методом по температуре 50% конверсии СО.

Температура 50% конверсии СО составляет 225°С. Степень выгорания осадка 94.3 %

Пример 2 (по группе изобретений)

Гидроксид алюминия типа псевдобемит перемешивают в дистилированной воде с добавлением концентрированной азотной кислоты. Величина кислотного модуля (мольное отношение кислоты к оксиду алюминия) составляет 0.01. Суспензию перемешивают в течение 1 часа. В суспензию добавляют измельченный порошок активного компонента (нанокомпозит, полученный прокаливанием солей нитратов, с поверхностью не менее 10 м2/г, полученный по методике, описанной в работе (Fedorov A.V., Tsapina A.M., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Odegova G.V., Ermakov D.Y., Zubavichus Y.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V., Structure and Chemistry of Cu–Fe–Al Nanocomposite Catalysts for CO Oxidation, Catalysis Letters. 2018.- V.148., N12. - P.3715-3722. DOI: 10.1007/s10562-018-2539-5) с получением пластифицированной массы. Содержание воды в пластифицированной массе составляет 80 мас. %. Капельно формуют в 20 мас. % раствор аммиака через слой углеводородной жидкости. Гранулы сушат на воздухе в течение 24 часов, при 110°С в течение 2 часов и прокаливают при 700 °С в течение 1 часа. Полученный катализатор содержит 3.0 мас. % CuO, 50.0 мас. % Fe2O3 и 47.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии СО составляет 215°С. Степень выгорания осадка 98.1 %.

Пример 3.

Аналогичен примеру 2.

Полученный катализатор содержит 75.0 мас. % Fe2O3 и 25.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 225°C. Степень выгорания осадка 97.5 %

Пример 4.

Аналогичен примеру 2.

Полученный катализатор содержит 5.0 мас. % Mn2O3, 60.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 230°C. Степень выгорания осадка 98.5 %

Пример 5.

Аналогичен примеру 2.

Полученный катализатор содержит 4.5 мас. % Cr2O3, 60.0 мас. % Fe2O3 и 35.5 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 230°C. Степень выгорания осадка 98.0 %

Пример 6.

Аналогичен примеру 2.

Полученный катализатор содержит 4.0 мас. % Co2O3, 61.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 200 °C. Степень выгорания осадка 98.9 %

Пример 7.

Аналогичен примеру 2.

Полученный катализатор содержит 4.0 мас. % Co2O3, 6.0 мас. % CuO, 55.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 180°C. Степень выгорания осадка 99.6 %

Пример 8.

Аналогичен примеру 2.

Полученный катализатор содержит 7.0 мас. % Mn2O3, 3.0 мас. % CuO, 52.0 мас. % Fe2O3 и 38.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 185°C. Степень выгорания осадка 99.3 %

Приведенные примеры (2-8) показывают, что катализаторы по активности не уступают известным катализаторам. При этом степень выгорания осадка при

использовании катализаторов превышает 97,5 %, что выше, чем у известных катализаторов (94,3 %)

Пример 9.

Гидроксид алюминия типа псевдобемит перемешивают в дистилированной воде с добавлением концентрированной азотной кислоты. Величина кислотного модуля (мольное отношение кислоты к оксиду алюминия) составляет 0.05. Суспензию перемешивают в течение 1 ч. В суспензию добавляют измельченный порошок активного компонента (нанокомпозит, полученный прокаливанием солей нитратов, с поверхностью не менее 10 м2/г, полученный по методике, описанной в работе (Fedorov A.V., Tsapina A.M., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Odegova G.V., Ermakov D.Y., Zubavichus Y.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V., Structure and Chemistry of Cu-Fe-Al Nanocomposite Catalysts for CO Oxidation, Catalysis Letters. 2018. - V.148., N12. - P.3715-3722. DOI: 10.1007/s10562-018-2539-5) с получением пластифицированной массы. Содержание воды в пластифицированной массе составляет 80 мас.%. Капельно формуют в 20 мас.% раствор аммиака через слой углеводородной жидкости. Гранулы сушат на воздухе в течение 24 ч, при 110°С в течение 2 ч и прокаливают при 700°С в течение 1 ч. Полученный катализатор содержит 3.0 мас.% CuO, 50.0 мас.% Fe2O3 и 47.0% Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°С. Степень выгорания осадка 98.1%. Механическая прочность составляет 28 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 10.

Аналогичен примеру 9.

Полученный катализатор содержит 75.0 мас.% Fe2O3 и 25.0% Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 225°С. Степень выгорания осадка 97.5%. Механическая прочность составляет 18 МПа. Размер гранул 1,9±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 11.

Аналогичен примеру 9.

Полученный катализатор содержит 5.0 мас.% Mn2O3, 60.0 мас.% Fe2O3 и 35.0% Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 230°С. Степень выгорания осадка 98.5%. Механическая прочность составляет 20 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 12.

Аналогичен примеру 9.

Полученный катализатор содержит 4.5 мас.% Cr_2O_3, 60.0 мас.% Fe_2O_3 и 35.5% Al_2O_3.

Температура 50% конверсии CO составляет 230°C. Степень выгорания осадка 98.0%. Механическая прочность составляет 25 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 13.

Аналогичен примеру 9.

Полученный катализатор содержит 4.0 мас.% Co_2O_3, 61.0 мас.% Fe_2O_3 и 35.0% Al_2O_3.

Температура 50% конверсии CO составляет 200°C. Степень выгорания осадка 98.9%. Механическая прочность составляет 24 МПа. Размер гранул 1,7±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 14.

Аналогичен примеру 9.

Полученный катализатор содержит 4.0 мас.% Co_2O_3, 6.0 мас.% CuO, 55.0 мас.% Fe_2O_3 и 35.0% Al_2O_3.

Температура 50% конверсии CO составляет 180°C. Степень выгорания осадка 99.6%. Механическая прочность составляет 23 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 15.

Аналогичен примеру 9.

Полученный катализатор содержит 7.0 мас.% Mn_2O_3, 3.0 мас.% CuO, 52.0 мас.% Fe_2O_3 и 38.0% Al_2O_3.

Температура 50% конверсии CO составляет 185°C. Степень выгорания осадка 99.3%. Механическая прочность составляет 25 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 16.

Аналогичен примеру 9.

Величина кислотного модуля составила 0.20.

Температура 50% конверсии CO составляет 210°C. Степень выгорания осадка 98.2%. Механическая прочность составляет 26 МПа. Размер гранул 1,9±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 17.

Аналогичен примеру 16.

Вместо азотной кислоты HNO_3 используют уксусную кислоту CH_3COOH.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.1%. Механическая прочность составляет 27 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 18.

Аналогичен примеру 16.

Вместо азотной кислоты HNO_3 используют смесь азотной и уксусной кислоты CH_3COOH.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.1%. Механическая прочность составляет 26 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 19.

Аналогичен примеру 9.

Содержание воды в пластифицированной массе составляет 70 мас.%. Механическая прочность составляет 25 МПа. Размер гранул 1,7±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой. Температура 50% конверсии CO составляет 210°C. Степень выгорания осадка 98.2%.

Пример 20.

Аналогичен примеру 9.

Содержание воды в пластифицированной массе составляет 90 мас.%.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.1%. Механическая прочность составляет 26 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 21.

Аналогичен примеру 9.

Капельно формуют в 5 мас.% раствор аммиака через слой углеводородной жидкости. Температура 50% конверсии CO составляет 210°C. Степень выгорания осадка 98.2%. Механическая прочность составляет 28 МПа. Размер гранул 1,8±0,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Приведенные примеры (9-21) показывают, что катализаторы, приготовленные методом жидкостного формования, по активности не уступают известным катализаторам. При этом степень выгорания осадка при использовании катализаторов превышает 97,5%, что выше, чем у известных катализаторов (94,3%). Катализаторы обладают высокой механической прочностью ($\geq$18 МПа), которая удовлетворяет требованиям (10 МПа), предъявляемым к катализаторам для кипящего слоя (Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф. Каталитическое сжигание: достижения и проблемы // Физика

горения и взрыва. 2015. Т. 51. №2. С. 5-13.). Также данным способом удается получать катализаторы с узким распределением гранул по размерам (разброс 0,1 мм), что меньше, чем у известного катализатора (разброс 0,5 мм), что позволит снизить потери катализатора в процессе эксплуатации.

Пример 22.

Гидроксид алюминия типа псевдобемит перемешивают в дистилированной воде с добавлением концентрированной азотной кислоты. Величина кислотного модуля (мольное отношение кислоты к оксиду алюминия) составляет 0.20. Суспензию перемешивают в течение 1 ч. В суспензию добавляют измельченный порошок активного компонента (нанокомпозит, полученный прокаливанием солей нитратов, с поверхностью не менее 10 м2/г, полученный по методике, описанной в работе (Fedorov A.V., Tsapina A.M., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Odegova G.V., Ermakov D.Y., Zubavichus Y.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V., Structure and Chemistry of Cu–Fe-Al Nanocomposite Catalysts for CO Oxidation, Catalysis Letters. 2018. - V.148., N12. - P.3715-3722. DOI: 10.1007/s10562-018-2539-5) с получением пластифицированной массы. Содержание воды в пластифицированной массе составляет 50 мас. %. С помощью экструдера формуют в цилиндрические гранулы, которые затем окатывают в цилиндрическим барабане до придания им шарообразной формы. Гранулы сушат на воздухе в течение 24 ч, при 110°С в течение 2 ч и прокаливают при 700°С в течение 1 ч. Полученный катализатор содержит 3.0 мас. % CuO, 50.0 мас. % Fe2O3 и 47.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 210°С. Степень выгорания осадка 98.2 %. Механическая прочность составляет 27 МПа. Размер гранул 2,0±1,0 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 23.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 75.0 мас. % Fe2O3 и 25.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 235°С. Степень выгорания осадка 97.8 %. Механическая прочность составляет 22 МПа. Размер гранул 2,0±1,0 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 24.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 5.0 мас. % Mn2O3, 60.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 230°C. Степень выгорания осадка 98.1 %. Механическая прочность составляет 21 МПа. Размер гранул 2,0±1,1 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 25.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 4.5 мас. % Cr2O3, 60.0 мас. % Fe2O3 и 35.5 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 235°C. Степень выгорания осадка 98.0 %. Механическая прочность составляет 25 МПа. Размер гранул 2,1±1,0 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 26.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 4.0 мас. % Co2O3, 61.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 205°C. Степень выгорания осадка 98.9 %. Механическая прочность составляет 23 МПа. Размер гранул 1,8±0,9 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 27.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 4.0 мас. % Co2O3, 6.0 мас. % CuO, 55.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 185°C. Степень выгорания осадка 99.6 %. Механическая прочность составляет 28 МПа. Размер гранул 1,8±1,2 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 28.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 7.0 мас. % Mn2O3, 3.0 мас. % CuO, 52.0 мас. % Fe2O3 и 38.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 185°C. Степень выгорания осадка 99.5 %. Механическая прочность составляет 30 МПа. Размер гранул 2,1±1,0 мм. Полученные

шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 29.

Аналогичен примеру 22.

Величина кислотного модуля составила 0.10.

Температура 50% конверсии CO составляет 210°C. Степень выгорания осадка 98.0 %. Механическая прочность составляет 26 МПа. Размер гранул 2,2±1,0 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 30.

Аналогичен примеру 22.

Величина кислотного модуля составила 0.50.

Температура 50% конверсии CO составляет 220°C. Степень выгорания осадка 99.0 %. Механическая прочность составляет 27 МПа. Размер гранул 1,8±1,1 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 31.

Аналогичен примеру 30.

Вместо азотной кислоты HNO3 используют уксусную кислоту CH3COOH.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.6 %. Механическая прочность составляет 25 МПа. Размер гранул 1,6±1,2 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 32.

Аналогичен примеру 30.

Вместо азотной кислоты HNO3 используют смесь азотной и уксусной кислоты CH3COOH.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.3 %. Механическая прочность составляет 24 МПа. Размер гранул 2,0±1,0 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 33.

Аналогичен примеру 22.

Содержание воды в пластифицированной массе составляет 40 мас. %.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.2 %. Механическая прочность составляет 28 МПа. Размер гранул 2,0±1,1 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 34.

Аналогичен примеру 22.

Содержание воды в пластифицированной массе составляет 30 мас. %.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.1 %. Механическая прочность составляет 26 МПа. Размер гранул 2,1±1,2 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 35.

Аналогичен примеру 22.

Капельно формуют в 5 мас. % раствор аммиака через слой углеводородной жидкости. Температура 50% конверсии CO составляет 205°C. Степень выгорания осадка 98.2%. Механическая прочность составляет 27 МПа. Размер гранул 2,0±1,0 мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Приведенные примеры показывают, что катализаторы, приготовленные методом экструзии, по активности не уступают известным катализаторам. При этом степень выгорания осадка при использовании заявляемых катализаторов превышает 97,8 %, что выше, чем у известных катализаторов (94,3 %). Катализаторы обладают высокой механической прочностью (21 МПа), которая удовлетворяет требованиям (10 МПа), предъявляемым к катализаторам для кипящего слоя (Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф. Каталитическое сжигание: достижения и проблемы // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 2. С. 5-13).

Пример 36.

Гидроксид алюминия типа псевдобемит, измельченный порошок активного компонента (нанокомпозит, полученный прокаливанием солей нитратов, с поверхностью не менее 10 м2/г, полученный по методике, описанной в работе (Fedorov A.V., Tsapina A.M., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Odegova G.V., Ermakov D.Y., Zubavichus Y.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V., Structure and Chemistry of Cu-Fe-Al Nanocomposite Catalysts for CO Oxidation, Catalysis Letters. 2018. - V.148., N12. - P.3715-3722. DOI: 10.1007/s10562-018-2539-5), воду и кислоту пептизатор перемешивают в тарельчатом грануляторе, окатывают, с получением сферических гранул катализатора. Величина кислотного модуля

(мольное отношение кислоты к оксиду алюминия) составляет 0.005. Содержание воды в пластифицированной массе составляет 10 мас. %. Гранулы сушат на воздухе в течение 24 ч, при 110°С в течение 2 ч и прокаливают при 700°С в течение 1 ч. Полученный катализатор содержит 3.0 мас. % CuO, 50.0 мас. % Fe2O3 и 47.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 210°С. Степень выгорания осадка 98.2 %. Механическая прочность составляет 18 МПа. Размер гранул 3,0±2,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 37.

Аналогичен примеру 36.

Полученный катализатор содержит 75.0 мас. % Fe2O3 и 25.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 225°С. Степень выгорания осадка 97.8 %. Механическая прочность составляет 11 МПа. Размер гранул 2,8±1,8 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 38.

Аналогичен примеру 36.

Полученный катализатор содержит 5.0 мас. % Mn2O3, 60.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 230°С. Степень выгорания осадка 98.1 %. Механическая прочность составляет 13 МПа. Размер гранул 2,5±1,7 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 39.

Аналогичен примеру 36.

Полученный катализатор содержит 4.5 мас. % Cr2O3, 60.0 мас. % Fe2O3 и 35.5 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 230°С. Степень выгорания осадка 98.0 %. Механическая прочность составляет 14 МПа. Размер гранул 3,2±2,0 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 40.

Аналогичен примеру 36.

Полученный катализатор содержит 4.0 мас. % Co2O3, 61.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 205°С. Степень выгорания осадка 98.9 %. Механическая прочность составляет 12 МПа. Размер гранул 3,4±2,0 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 41.

Аналогичен примеру 36.

Полученный катализатор содержит 4.0 мас. % Co2O3, 6.0 мас. % CuO, 55.0 мас. % Fe2O3 и 35.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 185°C. Степень выгорания осадка 99.6 %. Механическая прочность составляет 14 МПа. Размер гранул 3,2±2,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 42.

Аналогичен примеру 36.

Полученный катализатор содержит 7.0 мас. % Mn2O3, 3.0 мас. % CuO, 52.0 мас. % Fe2O3 и 38.0 % Al2O3.

Температура 50% конверсии CO составляет 185°C. Степень выгорания осадка 99.0 %. Механическая прочность составляет 15 МПа. Размер гранул 3,5±2,2 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 43.

Аналогичен примеру 36.

Величина кислотного модуля составила 0.01.

Температура 50% конверсии CO составляет 210°C. Степень выгорания осадка 98.5 %. Механическая прочность составляет 13 МПа. Размер гранул 3,5±2,3 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 44.

Аналогичен примеру 36.

Величина кислотного модуля составила 0.0001.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 99.0 %. Механическая прочность составляет 15 МПа. Размер гранул 3,2±2,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 45.

Аналогичен примеру 44.

Вместо азотной кислоты HNO3 используют уксусную кислоту CH3COOH.

Температура 50% конверсии CO составляет 220°C. Степень выгорания осадка 98.6 %. Механическая прочность составляет 16 МПа. Размер гранул 3,5±2,2 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 46.

Аналогичен примеру 44.

Вместо азотной кислоты HNO3 используют смесь азотной и уксусной кислоты CH3COOH.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.5 %. Механическая прочность составляет 14 МПа. Размер гранул 3,4±2,0 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 47.

Аналогичен примеру 36.

Содержание воды в пластифицированной массе составляет 10 мас. %.

Температура 50% конверсии CO составляет 220°C. Степень выгорания осадка 98.4 %. Механическая прочность составляет 12 МПа. Размер гранул 3,0±2,1 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 48.

Аналогичен примеру 36.

Содержание воды в пластифицированной массе составляет 5 мас. %.

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98.3 %. Механическая прочность составляет 17 МПа. Размер гранул 3,5±2,5 мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Приведенные примеры (36-48) показывают, что катализаторы, приготовленные методом окатывания, по активности не уступают известным катализаторам. При этом степень выгорания осадка при использовании заявляемых катализаторов превышает 97,8 %, что выше, чем у известных катализаторов (94,3 %). Катализаторы обладают высокой механической прочностью (≥11 МПа), которая удовлетворяет требованиям (10 МПа), предъявляемым к катализаторам для кипящего слоя (Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф. Каталитическое сжигание: достижения и проблемы // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 2. С. 5-13.).

Группа изобретений может быть выполнена из известных материалов с помощью известных средств, что свидетельствует о ее соответствии критерию патентоспособности «промышленная применимость».

Группа изобретений характеризуется ранее неизвестной из уровня техники совокупностью существенных признаков, отличающейся тем, что катализатор для сжигания илового осадка состоит из оксидного носителя оксида алюминия Al_2O_3 в количестве не более 50 мас. %, активного компонента Fe_2O_3 в количестве 48-75 мас. %, а также CuO в количестве 0 мас. %, 2-3 мас. %, 3,5-6 мас. %, и/или Mn_2O_3, и/или Co_2O_3, и/или Cr_2O_3 в количестве 2-10 мас. %

Совокупность существенных признаков изобретения обеспечивает достижение технического результата, заключающегося в повышении активности заявляемого катализатора, приготовленного методом жидкостного формования, влияющей на степень

выгорания иловых осадков коммунальных очистных сооружений в процессе их сжигания и снижение потерь катализатора в процессе эксплуатации за счет узкого распределения гранул катализатора по размерам, тем самым решает техническую проблему, заключающуюся в разработке катализатора, не уступающего по своей активности известным катализаторам на основе оксидов переходных металлов в процессе сжигания иловых осадков коммунальных очистных сооружений.

Группа изобретений обладает ранее неизвестной из уровня техники совокупностью существенных признаков, что свидетельствует о ее соответствии критерию патентоспособности «новизна».

Из уровня техники не известен предложенный состав катализатора для сжигания илового осадка. Ввиду этого группа изобретений соответствует критерию патентоспособности «изобретательский уровень».

Изобретения из группы изобретений связаны между собой и образуют единый изобретательский замысел, который заключается в том, что способ обеспечивает возможность приготовления катализатора для сжигания илового осадка, что свидетельствует о соответствии группы изобретений критерию патентоспособности «единство изобретения».

Формула группы изобретений

1. Катализатор для сжигания илового осадка, отличающийся тем, что содержит оксидного носителя оксида алюминия Al_2O_3 в количестве не более 50 мас. %, активного компонента Fe_2O_3 в количестве 48-75 мас. %, а также CuO в количестве 0 мас. %, 2-3 мас. %, 3,5-6 мас. %, и/или Mn_2O_3, и/или Co_2O_3, и/или Cr_2O_3 в количестве 2-10 мас. %

2. Способ приготовления катализатора для сжигания илового осадка, содержащего в качестве активного компонента оксиды переходных металлов или их смеси и оксидный носитель, отличающийся тем, что гранулы катализатора получают из активного компонента на основе оксидов переходных металлов или их смеси с содержанием не менее 50 мас.% в пересчете на сухое вещество, гидроксида алюминия, кислоты пептизатора и воды, с последующей их сушкой и прокаливанием, при этом полученный катализатор содержит в качестве оксидного носителя оксид алюминия в количестве не более 50 мас.%, а в качестве активного компонента Fe_2O_3 в количестве 48-75 мас. %, а также CuO в количестве 0 мас.%, 2-3 мас.%, 3,5-6 мас.% и/или Mn_2O_3 и/или Co_2O_3 и/или Cr_2O_3 в количестве 2-10 мас.%.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что гранулы катализатора получают методом жидкостного формования пластифицированной массы на основе активного компонента в раствор аммиака через слой углеводородной жидкости.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что значение кислотного модуля в пластифицированной массе составляет 0,05 - 0,20.

5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что содержание воды в пластифицированной массе составляет 70-90 мас.%.

6. Способ по п. 3, отличающийся тем, что концентрация аммиака в растворе составляет не менее 5 мас.%.

7. Способ по п.2, отличающийся тем, что гранулы катализатора получают методом экструзии пластифицированной массы на основе активного компонента с последующим окатыванием экструдатов.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что значение кислотного модуля в пластифицированной массе составляет не менее 0.10.

9. Способ по п. 7, отличающийся тем, что содержание воды в пластифицированной массе составляет не более 50 мас.%.

10. Способ по п.2, отличающийся тем, что гранулы катализатора получают методом окатывания порошков активного компонента, при этом в качестве кислоты пептизатора используют HNO_3 и/или CH_3COOH.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что значение кислотного модуля в пластифицированной массе составляет не более 0.01.

12. Способ по п. 10, отличающийся тем, что содержание воды в пластифицированной массе составляет не более 20 мас.%.

13. Способ по любому из пп. 3, 7, 10, отличающийся тем, что в качестве кислоты пептизатора используют HNO_3 и/или CH_3COOH.

№ примера	Компоненты (массовая доля в процентах)							Характеристики		
	Al_2O_3 ≤50	Fe_2O_3 48-75	CuO 2-10	Cr_2O_3 2-10	Mn_2O_3 2-10	Co_2O_3 2-10	Температура достижения 50 % конверсии CO, °C	Степень выгорания осадка, %	Размер гранул, диаметр, мм	Механическая прочность, МПа
Пример 1 (прототип)	-	-	-	-	-	-	225	94,3	н/у	н/у
Пример 2	47	50	3	-	-	-	215	98,1	н/у	н/у
Пример 3	25	75	-	-	-	-	225	97,5	н/у	н/у
Пример 4	35	60	-	-	5	-	230	98,5	н/у	н/у
Пример 5	35,5	60	-	4,5	-	-	230	98	н/у	н/у
Пример 6	35	61	-	-	-	4	200	98,9	н/у	н/у
Пример 7	35	55	6	-	-	4	180	99,6	н/у	н/у
Пример 8	38	52	3	-	7	-	185	99,3	н/у	н/у
Пример 9	47	50	3	-	-	-	215	98,1	1,8±0,1	28
Пример 10	25	75	-	-	-	-	225	97,5	1,9±0,1	18
Пример 11	35	60	-	-	5	-	230	98,5	1,8±0,1	20
Пример 12	35,5	60	-	4,5	-	-	230	98	1,8±0,1	25
Пример 13	35	61	-	-	-	4	200	98,9	1,7±0,1	24
Пример 14	35	55	6	-	-	4	180	99,6	1,8±0,1	23
Пример 15	38	52	3	-	7	-	185	99,3	1,8±0,1	25

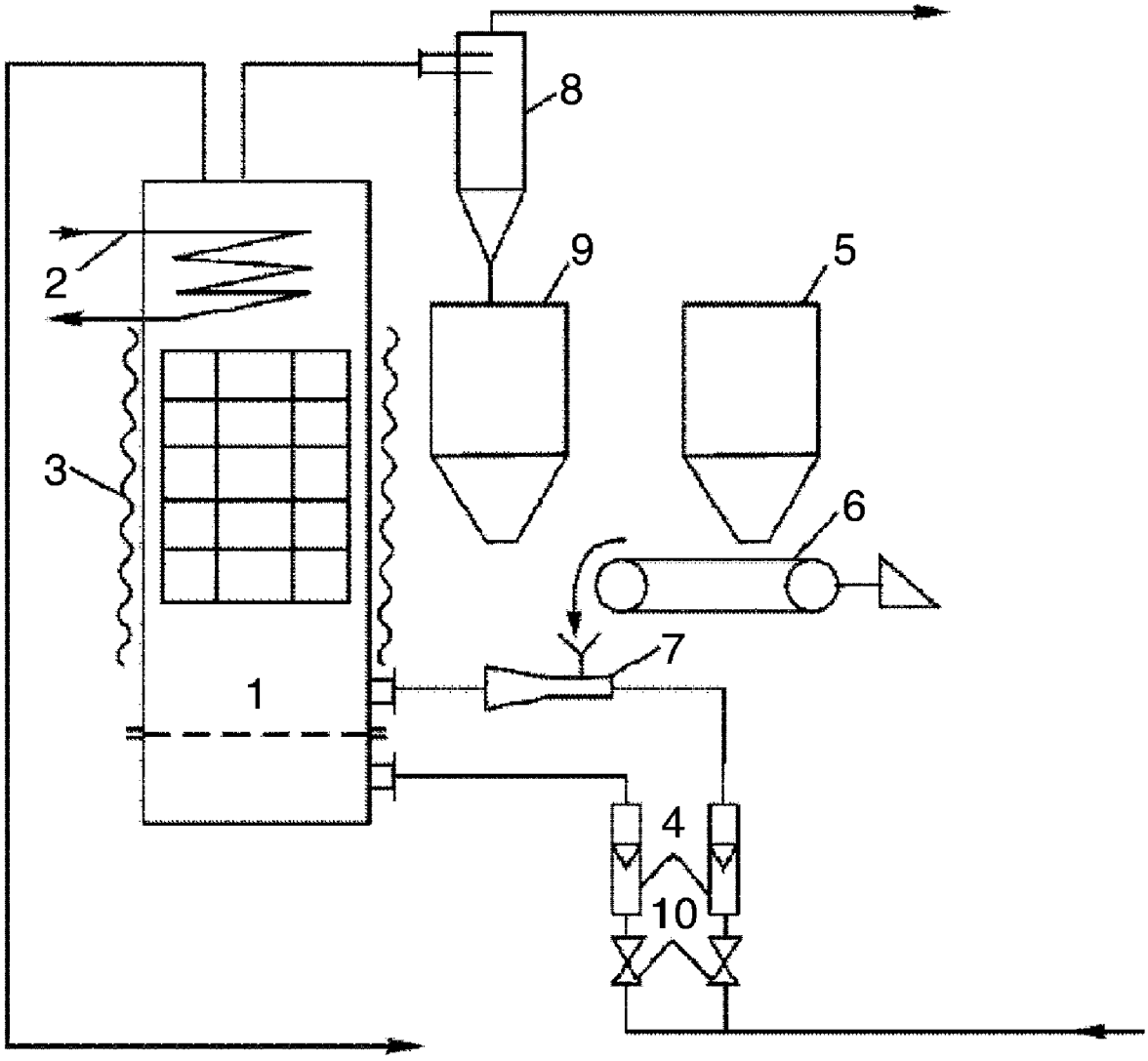
Фиг.1

№ примера	Компоненты (массовая доля в процентах)							Характеристики		
	Al_2O_3 ≤50	Fe_2O_3 48-75	CuO 2-10	Cr_2O_3 2-10	Mn_2O_3 2-10	Co_2O_3 2-10	Температура достижения 50 % конверсии CO, °C	Степень выгорания осадка, %	Размер гранул, диаметр, мм	Механическая прочность, МПа
Пример 16	47	50	3	-	-	-	210	98,2	1,9±0,1	26
Пример 17	47	50	3	-	-	-	215	98,1	1,8±0,1	27
Пример 18	47	50	3	-	-	-	215	98,1	1,8±0,1	26
Пример 19	47	50	3	-	-	-	210	98,2	1,7±0,1	25
Пример 20	47	50	3	-	-	-	215	98,1	1,8±0,1	26
Пример 21	47	50	3	-	-	-	210	98,1	1,8±0,1	28
Пример 22	47	50	3	-	-	-	210	98,2	2,0±1,0	27
Пример 23	25	75	-	-	-	-	235	97,8	2,0±1,0	22
Пример 24	35	60	-	-	5	-	230	98,1	2,0±1,1	21
Пример 25	35,5	60	-	4,5	-	-	235	98	2,1±1,0	25
Пример 26	35	61	-	-	-	4	205	98,9	1,8±0,9	23
Пример 27	35	55	6	-	-	4	185	99,6	1,8±1,2	28
Пример 28	38	52	3	-	7	-	185	99,3	2,1±1,0	30
Пример 29	47	50	3	-	-	-	210	98	2,2±1,0	26
Пример 30	47	50	3	-	-	-	215	99	1,8±1,1	27
Пример 31	47	50	3	-	-	-	220	98,6	1,6±1,2	25
Пример 32	47	50	3	-	-	-	215	98,3	2,0±1,0	24

Фиг.2

№ примера	Компоненты (массовая доля в процентах)							Характеристики		
	Al_2O_3 ≤50	Fe_2O_3 48-75	CuO 2-10	Cr_2O_3 2-10	Mn_2O_3 2-10	Co_2O_3 2-10	Температура достижения 50 % конверсии CO, °C	Степень выгорания осадка, %	Размер гранул, диаметр, мм	Механическая прочность, МПа
Пример 33	47	50	3	-	-	-	215	98,2	2,0±1,1	28
Пример 34	47	50	3	-	-	-	215	98,1	2,1±1,2	26
Пример 35	47	50	3	-	-	-	205	98,1	2,0±1,0	27
Пример 36	47	50	3	-	-	-	210	98,2	3,0±2,1	18
Пример 37	25	75	-	-	-	-	225	97,8	2,8±1,8	11
Пример 38	35	60	-	-	5	-	230	98,1	2,5±1,7	13
Пример 39	35,5	60	-	4,5	-	-	230	98	3,2±2,0	14
Пример 40	35	61	-	-	-	4	205	98,9	3,4±2,0	12
Пример 41	35	55	6	-	-	4	185	99,6	3,2±2,1	14
Пример 42	38	52	3	-	7	-	185	99	3,5±2,2	15
Пример 43	47	50	3	-	-	-	210	98,5	3,5±2,3	13
Пример 44	47	50	3	-	-	-	215	99	3,2±2,1	15
Пример 45	47	50	3	-	-	-	220	98,6	3,5±2,2	16
Пример 46	47	50	3	-	-	-	215	98,5	3,4±2,0	14
Пример 47	47	50	3	-	-	-	220	98,4	3,0±2,1	12
Пример 48	47	50	3	-	-	-	215	98,3	3,5±2,5	17

Фиг.3



Фиг.4

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202192326

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

B01D 53/62 *(2006.01)*
B01J 21/02 *(2006.01)*
B01J 23/745 *(2006.01)*
B01J 23/72 *(2006.01)*
B01J 23/882 *(2006.01)*
B01J 23/84 *(2006.01)*
B01J 23/86 *(2006.01)*
B01J 37/04 *(2006.01)*

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X Y	US 2009/152500 A1 (SUD-CHEMIE INC), 18.06.2009, абзац [0008]	1 2
Y	RU 2704014 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО "КАТАЛИЗАТОР"), 23.10.2019, с. 8, строка 1 – с. 14, строка 35	2 – 13
Y	RU2685263 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО "КАТАЛИЗАТОР"), 17.04.2019, с. 7, строка 35 – с. 9, строка 4	2 – 13
Y	US 2015/321177 A1 (MEXICANO INST PETROL), 12.11.2015, абзац [0034]	2, 7 – 13
A	RU 2577253 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК), 10.03.2016, реферат	1 – 13

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:
«A» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«T» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **17/02/2022**

Уполномоченное лицо:
Начальник отдела механики,
физики и электротехники

Д.Ф. Крылов