

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042079**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>B01D 53/62</i> (2006.01) |
| 2023.01.11 | | <i>B01J 21/02</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>B01J 23/745</i> (2006.01) |
| 202192326 | | <i>B01J 23/72</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>B01J 23/882</i> (2006.01) |
| 2021.09.21 | | <i>B01J 23/84</i> (2006.01) |
| | | <i>B01J 23/86</i> (2006.01) |
| | | <i>B01J 37/04</i> (2006.01) |

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

- | | |
|--|--|
| (31) 2020131546; 2020131549; 2020131550;
2020131551 | (56) US-A1-2009152500
RU-C1-2704014
RU-C1-2685263
US-A1-2015321177
RU-C1-2577253 |
| (32) 2020.09.25 | |
| (33) RU | |
| (43) 2022.03.31 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
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) Изобретение относится к катализатору и способу его приготовления. Сущность изобретения 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 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.%. 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.

042079
B1

042079
B1

Изобретение 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% (SU 1216862, 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: $Mg_{1-x}Cu_xCr_2O_4$, где $x=0.08-0.40$ (SU 1295566, 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 СО. 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. (RU 2577253, 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 изобретение, 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 изобретение, 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 аспекта изобретения заключается в следующем.

Катализатор для сжигания илового осадка, отличающийся тем, что 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 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.%

Сущность второго аспекта изобретения 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 Fe_2O_3 в количестве 48-75 мас.%, а также CuO в количестве 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.%.%

Изобретение 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 изобретения ниже представлены варианты ее осуществления, которые могут быть любым образом изменены или дополнены, при этом настоящая изобретение ни в коем случае не ограничивается представленными вариантами.

Пример 1 (прототип).

Гранулы пропанта диаметром 2-3 мм обрабатывают раствором КОН (молярная 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°C в течение 2 ч. Полученные гранулы носителя с удельной поверхностью 15 м²/г, состоящего по данным РФА из кварца SiO_2 и силикатов магния (энстатита $MgSiO_3$ и форстерита Mg_2SiO_4), содержащего SiO_2

50 мас.%, MgO 31 мас.%, пропитывают раствором бихромата меди, сушат при 100°C в течение 3 ч и прокаливают при 600°C в течение 4 ч. Содержание активного компонента CuCr_2O_4 - 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°C. Затем через ротаметры 4 подают воздух под газораспределительную решетку для псевдооживления 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°C. Степень выгорания осадка 94,3%.

Пример 2 (по изобретению).

Гидроксид алюминия типа псевдобемит перемешивают в дистиллированной воде с добавлением концентрированной азотной кислоты. Величина кислотного модуля (мольное отношение кислоты к оксиду алюминия) составляет 0.01. 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., Tsarina 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 формируют в 20 мас.% раствор аммиака через слой углеводородной жидкости. Гранулы сушат на воздухе в течение 24 ч, при 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 700°C в течение 1 ч. Полученный катализатор содержит 3,0 мас.% CuO, 50,0 мас.% Fe₂O₃ и 47,0% Al₂O₃.

Температура 50% конверсии СО составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98,1%.

Пример 3.

Аналогичен примеру 2.

Полученный катализатор содержит 75,0 мас.% Fe₂O₃ и 25,0% Al₂O₃.

Температура 50% конверсии СО 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 СО 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 СО 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 СО составляет 200°C. Степень выгорания осадка 98,9%.

Пример 7.

Аналогичен примеру 2.

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%.

Пример 8.

Аналогичен примеру 2.

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%.

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 дистиллированной 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 (нанокмпозит, полученный прокаливанием солей нитратов, с поверхностью не менее $10 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный по методике, описанной в работе (Fedorov A.V., Tsarina 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 формируют в 20 мас.% раствор аммиака через слой углеводородной жидкости. Гранулы сушат на воздухе в течение 24 ч, при 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 700°C в течение 1 ч. Полученный катализатор содержит 3,0 мас.% CuO , 50,0 мас.% Fe_2O_3 и 47,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C . Степень выгорания осадка 98,1%. Механическая прочность составляет 28 МПа. Размер гранул $1,8 \pm 0,1$ мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 10.

Аналогичен примеру 9.

Полученный катализатор содержит 75,0 мас.% Fe_2O_3 и 25,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 225°C . Степень выгорания осадка 97,5%. Механическая прочность составляет 18 МПа. Размер гранул $1,9 \pm 0,1$ мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 11.

Аналогичен примеру 9.

Полученный катализатор содержит 5,0 мас.% Mn_2O_3 , 60,0 мас.% Fe_2O_3 и 35,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 230°C . Степень выгорания осадка 98,5%. Механическая прочность составляет 20 МПа. Размер гранул $1,8 \pm 0,1$ 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 $1,8 \pm 0,1$ 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 $1,7 \pm 0,1$ 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 $1,8 \pm 0,1$ 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 $1,8 \pm 0,1$ 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 $1,9 \pm 0,1$ 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 $1,8 \pm 0,1$ 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 $1,8 \pm 0,1$ 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 $1,7 \pm 0,1$ 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 $1,8 \pm 0,1$ мм. Полученные гранулы катализатора обладают идеальной сферической формой.

Пример 21.

Аналогичен примеру 9.

Капельно формируют 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 $1,8 \pm 0,1$ 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 (≥ 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 дистиллированной 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 $10 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный по методике, описанной в работе (Fedorov A.V., Tsarina 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 формируют в цилиндрические гранулы, которые затем окатывают в цилиндрическом барабане до придания им шарообразной формы. Гранулы сушат на воздухе в течение 24 ч, при 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 700°C в течение 1 ч. Полученный катализатор содержит 3,0 мас.% CuO, 50,0 мас.% Fe_2O_3 и 47,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 210°C. Степень выгорания осадка 98,2%. Механическая прочность составляет 27 МПа. Размер гранул $2,0 \pm 1,0$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализа-

тора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 23.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 75,0 мас.% Fe_2O_3 и 25,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 235°C. Степень выгорания осадка 97,8%. Механическая прочность составляет 22 МПа. Размер гранул $2,0 \pm 1,0$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 24.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 5,0 мас.% Mn_2O_3 , 60,0 мас.% Fe_2O_3 и 35,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 230°C. Степень выгорания осадка 98,1%. Механическая прочность составляет 21 МПа. Размер гранул $2,0 \pm 1,1$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 25.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 4,5 мас.% Cr_2O_3 , 60,0 мас.% Fe_2O_3 и 35,5% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 235°C. Степень выгорания осадка 98,0%. Механическая прочность составляет 25 МПа. Размер гранул $2,1 \pm 1,0$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 26.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 4,0 мас.% Co_2O_3 , 61,0 мас.% Fe_2O_3 и 35,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 205°C. Степень выгорания осадка 98,9%. Механическая прочность составляет 23 МПа. Размер гранул $1,8 \pm 0,9$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 27.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 4,0 мас.% Co_2O_3 , 6,0 мас.% CuO , 55,0 мас.% Fe_2O_3 и 35,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии CO составляет 185°C. Степень выгорания осадка 99,6%. Механическая прочность составляет 28 МПа. Размер гранул $1,8 \pm 1,2$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 28.

Аналогичен примеру 22.

Полученный катализатор содержит 7,0 мас.% 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 99,5%. Механическая прочность составляет 30 МПа. Размер гранул $2,1 \pm 1,0$ 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 $2,2 \pm 1,0$ 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 $1,8 \pm 1,1$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 31.

Аналогичен примеру 30.

Вместо азотной кислоты HNO_3 используют уксусную кислоту CH_3COOH .

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98,6%. Механическая прочность составляет 25 МПа. Размер гранул $1,6 \pm 1,2$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 32.

Аналогичен примеру 30.

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

Температура 50% конверсии CO составляет 215°C. Степень выгорания осадка 98,3%. Механическая прочность составляет 24 МПа. Размер гранул $2,0 \pm 1,0$ 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 $2,0 \pm 1,1$ 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 $2,1 \pm 1,2$ мм. Полученные шарообразные гранулы катализатора обладают некоторой асимметрией и несколько эллипсоидной формой.

Пример 35.

Аналогичен примеру 22.

Капельно формируют 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 $2,0 \pm 1,0$ 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 (наноккомпозит, полученный прокаливанием солей нитратов, с поверхностью не менее $10 \text{ м}^2/\text{г}$, 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°C в течение 2 ч и прокаливают при 700°C 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°C. Степень выгорания осадка 98,2%. Механическая прочность составляет 18 МПа. Размер гранул $3,0 \pm 2,1$ 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°C. Степень выгорания осадка 97,8%. Механическая прочность составляет 11 МПа. Размер гранул $2,8 \pm 1,8$ 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°C. Степень выгорания осадка 98,1%. Механическая прочность составляет 13 МПа. Размер гранул $2,5 \pm 1,7$ 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°C. Степень выгорания осадка 98,0%. Механическая прочность составляет 14 МПа. Размер гранул $3,2 \pm 2,0$ 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 СО составляет 205°C. 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.% Co_2O_3 , 6,0 мас.% CuO , 55,0 мас.% Fe_2O_3 и 35,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии СО 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.% Mn_2O_3 , 3,0 мас.% CuO , 52,0 мас.% Fe_2O_3 и 38,0% Al_2O_3 .

Температура 50% конверсии СО 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 СО 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 СО 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 HNO_3 используют уксусную кислоту CH_3COOH .

Температура 50% конверсии СО 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 HNO_3 используют смесь азотной и уксусной кислоты CH_3COOH .

Температура 50% конверсии СО 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 СО 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 СО 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.).

Изобретение может быть выполнена из известных материалов с помощью известных средств, что свидетельствует о ее соответствии критерию патентоспособности "промышленная применимость".

Изобретение 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 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.

Изобретение 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 изобретение соответствует критерию патентоспособности "изобретательский уровень".

Аспекты изобретения 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 изобретения критерию патентоспособности "единство изобретения".

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для сжигания илового осадка, отличающийся тем, что 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 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 состоит из оксидного носителя в виде оксида алюминия в количестве не более 50 мас.%, активного компонента Fe_2O_3 в количестве 48-75 мас.%, а также CuO в количестве 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 ₂ O ₃ ≤50	Fe ₂ O ₃ 48-75	SiO ₂ 2-10	Cr ₂ O ₃ 2-10	Mn ₂ O ₃ 2-10	Co ₂ O ₃ 2-10	Температура достижения 50 % конверсии CO ₂ , °С	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

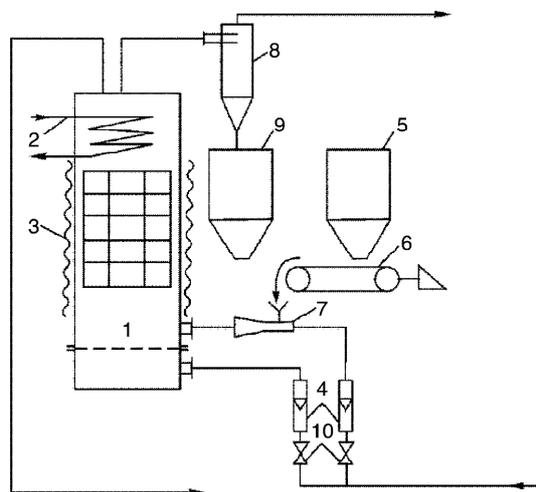
Фиг. 1

№ примера	Компоненты (массовая доля в процентах)							Характеристики		
	Al ₂ O ₃ ≤50	Fe ₂ O ₃ 48-75	SiO ₂ 2-10	Cr ₂ O ₃ 2-10	Mn ₂ O ₃ 2-10	Co ₂ O ₃ 2-10	Температура достижения 50 % конверсии CO ₂ , °С	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 ₂ O ₃ ≤50	Fe ₂ O ₃ 48-75	CuO 2-10	Cr ₂ O ₃ 2-10	Mn ₂ O ₃ 2-10	Co ₂ O ₃ 2-10	Температура достижения 50 % конверсии CO, °С	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



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2