

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043438**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.25

(21) Номер заявки
202200139

(22) Дата подачи заявки
2022.07.04

(51) Int. Cl. **C01F 7/10** (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛАНТАНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

(43) **2023.05.24**

(96) **2022/028 (AZ) 2022.07.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ГУСЕЙНОВА ЭЛЬВИРА
АНВЕРОВНА (AZ)**

(56) BY-C2-16344
RU-C2-2618975
RU-C1-2048556
RU-C1-2034066
WO-A1-2016025928

(72) Изобретатель:
**Гусейнова Эльвира Анверовна,
Исмаилова Ругия Алескер кызы,
Микаил-заде Зульфия Мухтар кызы,
Сафарова Самира Рамиз кызы (AZ)**

(57) Изобретение относится к способам извлечения редкоземельных металлов из смесей, содержащих железо, алюминий, щелочноземельные и редкоземельные элементы (РЗЭ), в частности извлечению лантана из отработанного катализатора крекинга. Задачей изобретения является упрощение процесса и снижение энергозатрат. Предложен способ извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга, в котором осуществляют двухстадийное выщелачивание отработанного катализатора сначала 4-6% спиртовым раствором салициловой кислоты, а затем повторное выщелачивание катализатора 80-85% муравьиной кислотой, экстракты с обеих стадий выщелачивания фильтруют, отделяют растворитель, обрабатывают раствором карбоната натрия и прокаливают осадки при температуре 500-550°C. Выщелачивание катализатора на обеих стадиях осуществляют при соотношении твердой и жидкой фаз 1:25 при температуре 60-80°C, при этом первую стадию выщелачивания осуществляют в течение 3-7 мин, а вторую в течение 15 мин. Предложенный способ позволяет достичь 72,73% выхода извлечения лантана.

B1**043438****043438****B1**

Изобретение относится к способам извлечения редкоземельных металлов, из смесей, содержащих железо, алюминий, щелочноземельные и редкоземельные элементы (РЗЭ), в частности извлечению лантана из отработанного катализатора крекинга.

Существующие способы извлечения РЗЭ включают кислотное выщелачивание, фильтрацию раствора и разделение металлов с извлечением целевого продукта. Для выщелачивания могут быть использованы как минеральные, так и органические кислоты.

Несмотря на то, что в настоящее время промышленные отходы, такие как фосфо-гипс, шламы глиноземных производств, золошлаковые отходы, рассматриваются как альтернативные источники для выделения РЗЭ. Получение целевых продуктов из такого сырья осложняется многокомпонентностью состава.

Известен способ извлечения алюминия, кальция и РЗЭ из красных шламов глиноземных производств, включающий выщелачивание кислотой, фильтрацию раствора и разделение извлекаемых целевых продуктов с использованием в качестве выщелачивающего реагента жидких карбоновых кислот жирного ряда с числом атомов углерода в молекуле более 5 или их смеси при массовом соотношении сухой твердой и жидкой фаз 1:(7-10) при 30-80°C в течение 0,5-5,0 ч. Максимальная степень извлечения элементов Sc 30%, La 9% (RU 2034066).

Недостатком известного способа является многостадийность, энергозатратность (обязательной стадией является восстановительная плавка исходного сырья при 1400°C), длительности процесса (до 5 ч), низкая степень извлечения лантана.

Известен способ извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из красного шлама, в котором выщелачивание проводят с использованием водорастворимых карбоновых кислот жирного ряда с числом атомов углерода в молекуле менее трех при массовом соотношении сухой твердой и жидкой фаз 1:(4-18) и концентрации кислот 3-25% при 30-80°C в течение 0,5-3,0 ч (RU 2048556). Для выщелачивания использована муравьиная или уксусная кислота.

Оптимальными условиями выщелачивания являются температура 60-80°C, концентрация кислоты 5-10% и продолжительность процесса 2 ч. Максимальная степень извлечения редкоземельных металлов неоднозначна, так извлечение скандия при использовании муравьиной кислоты составляет 63%, а извлечение иттербия - 31%. Выход лантана не показан в представленных результатах, несмотря на то что его содержание в два раза больше скандия.

Недостатком способа является недостаточно высокая избирательность процесса относительно редкоземельных металлов.

Отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти по своему химическому составу и содержанию РЗЭ, превышающим их содержание в других промышленных отходах, может служить перспективным сырьем для их выделения.

Известен способ выделения лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, в котором выщелачивание осуществляют 5 М раствором азотной кислоты при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10 в течение 3 ч, отделяют жидкую фазу и подщелачивают до pH 3,5-5,2, отделяют раствор от осадка гидроксида алюминия и подщелачивают до pH 8,0-8,2, образовавшийся осадок гидроксида лантана отделяют и подвергают термическому разложению при температуре при 500-550°C (BY 16344). Увеличение времени выщелачивания от 1 до 3 ч позволяет увеличить степень извлечения лантана от 78,4 до 89,1%.

К недостатку известного способа относится большой расход концентрированной азотной кислоты, длительность и энергозатратность процесса.

Задача изобретения - упрощение процесса и снижение энергозатрат.

Поставленная задача достигается предлагаемым способом извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга, в котором осуществляют двухстадийное выщелачивание отработанного катализатора сначала 4-6% спиртовым раствором салициловой кислоты, а затем повторное выщелачивание катализатора 80-85% муравьиной кислотой, экстракты с обеих стадий выщелачивания фильтруют, отделяют растворитель, обрабатывают раствором карбоната натрия и прокаливают осадки при температуре 500-550°C. Выщелачивание катализатора на обеих стадиях осуществляют при соотношении твердой и жидкой фаз 1:25 при температуре 60-80°C, при этом первую стадию выщелачивания осуществляют в течение 3-7 мин, а вторую в течение 15 мин.

Новизна изобретения заключается в двухстадийном выщелачивании органическими кислотами, позволившими экстрагировать лантан и последующее его выделение при прокаливании осадков, образующихся на обеих стадиях выщелачивания.

Высокая эффективность последовательного выщелачивания салициловой, а затем муравьиной кислотой позволяет извлечь вначале лантан, расположенный на поверхности, а затем в порах катализатора. Повышение избирательности процесса связано с отсутствием стерических затруднений при извлечении лантана из пор при использовании муравьиной кислоты на второй стадии. Условия экстракции оптимальны для образования салицилата и формиата лантана соответственно.

Отработанный цеолитсодержащий катализатор крекинга содержит, вес. %: Al₂O₃ - 21,16; SiO₂ - 24,76; CaO - 0,22; TiO₂ - 1,10; Cr₂O₃ - 0,20; FeO - 2,13; NiO - 0,31; La₂O₃ - 1,26.

Способ осуществляют следующим образом.

Пробу отработанного катализатора крекинга массой 2 г выщелачивают 50 мл 6%-ного спиртового раствора салициловой кислоты при перемешивании в течение 3 мин при 70°C. При этом лантан переходит в экстракт в виде растворимой комплексной соли - салицилата лантана. Смесь катализатора и растворителя отстаивают в течение часа. Катализатор отделяют от экстракта фильтрацией на фильтре Шотта. На данном этапе извлечение целевого продукта составляет 29,05%. Далее катализатор повторно выщелачивают 50 мл 85% водного раствора муравьиной кислоты при перемешивании в течение 3 мин при 70°C. При этом лантан переходит в экстракт в виде растворимого формиата. Отстаивание смеси проводят в течение часа. Катализатор отделяют фильтрованием на фильтре Шотта.

Полученные экстракты представляют собой растворы салициловой и муравьиных кислот и растворенных в них салицилата и формиата лантана, а также алюминия и кремния. Экстракты обрабатывают 20 мл 20%-ного раствора карбоната натрия. При этом алюминий в виде алюмината и кремний в виде метасиликата оставались в растворе, а лантан в виде гидроксида выпадал в осадок, который отделяли фильтрацией на фильтре Шотта. Осадок гидроксида лантана далее подвергают термическому разложению при температуре 500-550°C, с целью получения оксида лантана высокой степени чистоты.

Суммарное извлечение целевого продукта составляет 72,73%.

Для установления оптимальных условий по предложенному способу проведены эксперименты в интервале температур 20-80°C в течение 60 мин при массовом соотношении Т:Ж равном 1:12,5-50. Полученные результаты представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1
Показатели выщелачивания салициловой кислотой

Пример	Концентрация раствора, %	Массовое соотношение сухой фазы и раствора	Температура, °C	Продолжительность, мин	Извлечение целевого продукта, %
1	4	1 : 25	70	0	0
2				3	7,43
3				7	11,37
4				15	11,49
5				30	8,78
6				60	2,70
7	6	1 : 25	70	0	0
8				3	29,05
9				7	28,02
10				15	25,68
11				30	20,27
12				60	4,05
13	6	1 : 12,5	70	15	22,30
14		1 : 25,0			29,05
15		1 : 37,5			24,32
16		1 : 50,0			22,97
17	4	1 : 25	20	15	8,78
18			50		11,49
19			70		12,84
20			80		12,73
1	6	1 : 25	20	15	22,30
2			50		25,00
3			70		29,05
4			80		25,68

Таблица 2
Показатели выщелачивания муравьиной кислотой

Пример	Концентрация раствора, %	Массовое соотношение сухой фазы и раствора	Температура, °C	Продолжительность, мин	Извлечение целевого продукта, %
25	85	1 : 25	70	5	22,39
26				10	45,16
27				15	72,73
28				30	36,15
29				60	13,61
30	85	1 : 12,5	70	15	60,74
31		1 : 25,0			72,73
32		1 : 37,5			42,53
33		1 : 50,0			43,26
34	80	1 : 25	20	15	59,25
35			50		61,07
36			70		68,44
37			80		69,01
38	85	1 : 25	20	15	63,42
39			50		67,59
40			70		72,73
41			80		72,01

Как видно из представленных результатов на показатели процесса извлечения лантана оказывают влияние температура процесса, концентрация используемых кислот, соотношение твердой и жидкой фаз, а также время проведения выщелачивания.

Использование салициловой кислоты с концентрацией более 6% нецелесообразно из-за значительного расхода кислоты, не приводящего к существенному росту извлечения лантана.

С технологической точки зрения оптимальные условия выщелачивания: температура 70°C, концентрация салициловой кислоты 6%, концентрация муравьиной кислоты 85%, соотношение твердой и жидкой фаз 1:25 и времени выщелачивания до 15 мин.

Предложенный способ позволяет достичь 72,73% выхода извлечения лантана.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга, включающий кислотное выщелачивание металлов, фильтрацию раствора и извлечение лантана прокаливанием гидроксида лантана при температуре 500-550°C, отличающийся тем, что выщелачивание осуществляют двухстадийно, сначала 4-6% салициловой кислотой, затем повторное выщелачивание катализатора 80-85% муравьиной кислотой, экстракты с обеих стадий выщелачивания после фильтрации и отделения растворителей обрабатывают раствором карбоната натрия с последующим выделением целевого продукта.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что выщелачивание катализатора на обеих стадиях осуществляют при соотношении твердой и жидкой фаз 1:25, в течение 15 мин при температуре 60-80°C.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что первую стадию выщелачивания осуществляют в течение 3-7 мин, а вторую в течение 15 мин.

