

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202200139** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.05.24

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

(22) Дата подачи заявки
2022.07.04

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

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

(71) Заявитель:
**ГУСЕЙНОВА ЭЛЬВИРА
АНВЕРОВНА (AZ)**

(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. Задача изобретения - 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 карбонатом 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.

A1

202200139

202200139

A1

Способ извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга

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 фосфогипс, 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), длительность процесса (до 5ч), 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 часов, 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 гидро-

ксида лантана отделяют и подвергают термическому разложению при температуре при 500-550°C (BY 16344). Увеличение времени выщелачивания от 1 до 3 часов позволяет увеличить степень извлечение 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 карбонатом натрия и прокаливают осадки при температуре 500-550 °С. 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 течении 3 – 7 мин, а вторую в течении 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 промышленный цеолитсодержащий катализатор крекинга содержит, вес. %: Al_2O_3 - 21.16; SiO_2 - 24.76; CaO - 0.22; TiO_2 - 1.10; Cr_2O_3 - 0.20; FeO - 2.13; NiO - 0.31; La_2O_3 - 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 минут 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 °С, 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, °С	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
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		
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
2	50	25,00			
3	70	29,05			
4	80	25,68			

Показатели выщелачивания муравьиной кислотой

Пример	Концентрация раствора, %	Массовое соотношение сухой фазы и раствора	Температура, °С	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.

Заявитель

Гусейнова Э. Э.

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.

Заявитель



Гусейнова Э. Э.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202200139

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C01F 17/10 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C01F 17/10; C22B 7/00; C22B 59/00; C22B 3/02; C22B 3/16

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, Patentscope, Espacenet, USPTO, Google Patents, Google Scholar

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	BY 16344 C2 (УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ "БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ") 2012-10-30 с. 2 строки 28-37, Примеры 1-4, формула	1-3
A	RU 2618975 C2 (ВАЛЕ С.А.) 2017-05-11 с. 5 строки 19-36, формула	1-3
A	RU 2048556 C1 (ПРОИЗВОДСТВЕННО-КОММЕРЧЕСКАЯ ФИРМА "ТНП – ИНДАСТРИ") 1995-11-20 с. 3 левая колонка строки 9-21, Примеры 1-23, формула	1-3
A	RU 2034066 C1 (ПРОИЗВОДСТВЕННО-КОММЕРЧЕСКАЯ ФИРМА "ТНП – ИНДАСТРИ") 1995-04-30 с. 3 левая колонка строки 9-21, Примеры 1-22, формула	1-3
A	WO 2016025928 A1 (RARE EARTH SALTS SEPARATION AND REFINING LLC) 2016-02-18 пар. [009]-[0014], формула	1-3

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - 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"

«Т» - 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: **08/02/2023**

Уполномоченное лицо:
Заместитель начальника Управления экспертизы
Начальник отдела химии и медицины


А.В. Чебан