



О П И С А Н И Е 307801 ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Зависимое от авт. свидетельства №

Заявлено 19.XII.1969 (№ 1386740/23-4)

с присоединением заявки №

Приоритет —

Опубликовано 01.VII.1971 г. Бюллетень № 21

Дата опубликования описания 29.IX.1971

МПК В 01j 11/02

УДК 66.097.38(088.8)

Авторы изобретения А. Н. Левкович, Т. Ф. Буланова, М. М. Левкович, А. Л. Лapidус и Я. Т. Эйдус

Заявитель Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского и Новочеркасский завод синтетических продуктов

СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

1

Впервые предлагается способ регенерации катализатора для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, состоящего из кобальта, окиси циркония и магния, осажденных на кизельгуре, заключающийся в том, что, с целью наиболее полного извлечения ценных компонентов и использования их для приготовления свежего катализатора, отработанный катализатор растворяют в 98%-ной серной кислоте, отделяют кизельгур, затем отделяют сульфаты кобальта и магния от циркония, железа и алюминия двукратным осаждением карбонатов последних до достижения рН, равного 4,2 и 5,6, далее цирконий отделяют от железа и алюминия последовательной обработкой разбавленной серной кислотой, сульфатом калия, раствором соды с последующим осаждением циркония концентрированной серной кислотой в виде $Zr(OH)_2CO_3$, который, как и сульфаты кобальта и магния, переводят в нитраты и используют для приготовления свежего катализатора известным способом.

На чертеже изображена схема регенерации кобальтциркониевого катализатора.

Пример. 1 кг отработанного и освобожденного от твердого парафина кобальтциркониевого катализатора замешивают в 3,25 л дистиллированной воды и к суспензии добавляют порциями по 0,46 л 98%-ной серной кислоты. Катализатор растворяют при кипячении и

2

перемешивают в течение 24 час при поддержании избытка кислоты 50—60 г/л. Растворение прекращают при содержании двуокиси циркония в растворе 4 г/л и в осадке 0,36 г/л суспензии, которую затем фильтруют, промывают горячей водой до отрицательной реакции на кобальт и используют маточный раствор и первые промывные воды для дальнейшей регенерации. На этой стадии происходит образование сульфатов кобальта, циркония магния, железа и алюминия, переходящих в раствор. В осадке остаются кизельгур и основная часть сульфата кальция.

Для отделения кобальта от циркония, железа и алюминия проводят осаждение первичного железациркониевого шлама. Из полученного раствора при 60—70°C и перемешивании осаждают карбонаты циркония, железа и алюминия раствором Na_2CO_3 (100—105 г/л) до достижения рН 4,2. При этом от кобальта отделяется в виде карбонатов большая часть циркония, железа и алюминия. Содержание остаточного циркония в растворе составляет 0,25 г/л, т. е. около 7% от количества, взятого на регенерацию. После фильтрации и промывки горячей дистиллированной водой осадок используют для дальнейшего выделения циркония, а из фильтрата осаждают при 60—70°C раствором соды (100—105 г/л) до достижения рН 5,2 карбонаты железа, циркония,

алюминия и некоторое количество карбоната кобальта. В растворе остается 0,007 г/л двуокиси циркония. Таким образом, цирконий выделяется практически полностью.

Полученный после фильтрования осадок соединяют с первичным железциркониевым шламом. Далее полученный осадок (шлам) в количестве 200 г, содержащий 10% двуокиси циркония, замешивают в 400 мл насыщенного раствора сульфата калия и к полученной суспензии добавляют 0,4 л концентрированной серной кислоты. После растворения карбонатов добавляют 1,1 кг сухого сульфата калия и смесь выдерживают при 50—60°C в течение 24 час. В результате осаждается двойная соль $K_2Zr(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$. После этого содержание двуокиси циркония в растворе составляет 1,55 г/л. После фильтрования осадков двойной сернокислой соли растворяют в растворе соды (200 г/л) при 60—70°C в течение 11 час до достижения постоянного значения избытка соды, равного 45—46 г/л. При этом концентрация двуокиси циркония в растворе составляет 16,5 г/л, а в осадке 0,3 г/л. После фильтрации в осадке находятся основные карбонаты железа и алюминия, а в растворе пентакарбонат циркония $Na_5Zr(CO_3)_5$.

Далее к раствору соли $Na_5Zr(CO_3)_5$ при 70—80°C и перемешивании добавляют концентрированную серную кислоту до pH 6 для осаждения циркония в виде гидрокарбоната $Zr(OH)_2CO_3$, который отмывают горячей водой до отрицательной реакции на сульфат-ион. Соединений циркония в фильтрате не обнаруживают.

Полученный $Zr(OH)_2CO_3$ (50 г) замешивают с 0,05 л дистиллированной воды, растворя-

ют при 60—70°C в 0,15 л 50%-ной азотной кислоты при избытке последней 60 г/л. Полученный нитрат циркония используют для приготовления катализатора по известному способу.

Полученный в первой стадии регенерации катализатора раствор сульфатов кобальта и магния осаждают раствором соды, остаток карбонатов после фильтрации отмывают от сульфат-ионов и растворяют при 60—70°C в азотной кислоте. Раствор нитратов кобальта применяют для приготовления катализатора по известному способу.

Предмет изобретения

Способ регенерации катализатора для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, состоящего из кобальта, окиси циркония и магния, осажденных на кизельгуре, отличающийся тем, что, с целью наиболее полного извлечения ценных компонентов и использования их для приготовления свежего катализатора, отработанный катализатор растворяют в 98%-ной серной кислоте, отделяют кизельгур, затем отделяют сульфаты кобальта и магния от циркония, железа и алюминия двукратным осаждением карбонатов последних до достижения pH, равного 4,2 и 5,6, далее цирконий отделяют от железа и алюминия последовательной обработкой разбавленной серной кислотой, сульфатом калия, раствором соды с последующим осаждением циркония концентрированной серной кислотой в виде $Zr(OH)_2CO_3$, который, как и сульфаты кобальта и магния, переводят в нитраты и используют для приготовления свежего катализатора известным способом.

