



STUDY OF PROCESSING OF SPENT ADSORBENTS IN THE SPHERE OF PRODUCTION OF CATALYST CARRIERS

Nasullaev Khikmatullo Abdulazizovich

director, PhD, senior researcher, UzKFITI

Gulomov Shukhratkodir Toshmatovich

PhD, senior researcher, Tashkent Chemical Technological Institute

Khabipov Ruslan Serverovich

master's student, Tashkent Chemical Technological Institute

Abdiyusupov Ruzimurot Bakhtiyor ugli

intern tadkikotchi, UzKFITI Kurbonova Dilfuza Ganievna, trainee

tadkikotchi, UzKFITI

<https://doi.org/10.5281/zenodo.13923662>

ARTICLE INFO

Received: 05th October 2024

Accepted: 11th October 2024

Online: 12th October 2024

KEYWORDS

Catalyst, regeneration,
processing, aluminum
hydroxide, re-precipitation,
adsorbent, carrier, gas
purification.

ABSTRACT

The present study focused on the utilization of residues from thermochemical regeneration of spent adsorbents by processing into aluminum hydroxide for the synthesis of carriers with reduced acid function – magnesium aluminum spinel.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ АДСОРБЕНТОВ В СФЕРУ ПРОИЗВОДСТВА НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Насуллаев Хикматулло Абдулазизович

директор, PhD, с.н.с, УзКФТИ

Гуломов Шухраткодир Тошматович

PhD, с.н.с, Ташкентский Химико Технологический Институт

Хабипов Руслан Серверович

магистрант, Ташкентский Химико Технологический Институт

Абдюсупов Рuzимурот Бахтиёр угли

стажёр тадкикотчи, УзКФТИ

Курбонова Дилфуза Ганиевна

стажер тадкикотчи, УзКФТИ

<https://doi.org/10.5281/zenodo.13923662>

ARTICLE INFO

Received: 05th October 2024

Accepted: 11th October 2024

Online: 12th October 2024

KEYWORDS

ABSTRACT

Настоящее исследование было сосредоточено на использовании остатков от термохимической регенерации отработанных адсорбентов путем



Катализатор, регенерация, переработка, гидроксид алюминия, переосаждения, адсорбент, носитель, очистка газов.

переработки в гидроксид алюминия для синтеза носителей с пониженной кислотной функцией – магнийалюминиевой шпинели.

Введение

Решение экологических проблем, сопровождающих использование углеводородного сырья в нефте-газ оперерабатывающей и нефтехимической промышленности подразумевает: рациональную утилизацию токсичных твердых отходов [1], мероприятия по эффективной очистке технологических потоков и газовых выбросов от вредных примесей на действующих предприятиях, вовлечение в производство парниковых газов [2]. Обеспокоенность ускоренным ростом содержания CO₂ в земной атмосфере и сопутствующим ему негативным изменениям климата обусловили проведение многочисленных научных исследований по поиску новейших и усовершенствованию существующих технологий для снижения углеродоемкости энергетического сектора [3]. Стремительные темпы индустриализации и потребления ископаемого топлива за последние десятилетия сопровождались, соответственно, усиленной эмиссией CO₂ и токсичных побочных продуктов в атмосферу. Угроза глобального потепления, из-за парникового эффекта от критической концентрации CO₂ в атмосферном воздухе, послужила триггером поиска возобновляемых источников энергии, исследований в области производства водорода путем риформинга CO₂ [2], с оценкой экологических рисков при подготовке сырья и вариантов конечного использования водорода [4]. Так как на современном этапе возобновляемые источники энергии, из-за высокой стоимости и определенной зависимости от капризов погоды, не могут полностью вытеснить ископаемое топливо, известно много работ, направленных на термokatалитическое разложение метана с получением водорода без применения углекислого газа для производства удобрений [5] и исходного сырья органического синтеза – смеси (CO+H₂) [2, 6]. Не потеряли актуальности исследования и усовершенствование каталитических и адсорбционных процессов, направленных на эффективную очистку нефтяного сырья [7], нефтепродуктов [8], а также отходящих газов от соединений серы, хлора и других экологически опасных примесей на действующих предприятиях [9,10]. Анализ литературных источников показал, что общей проблемой при реализации вышеуказанных процессов является дезактивация никелевых катализаторов на оксидноалюминиевых носителях отложениями углерода. К перспективным путям уменьшения накопления углеродистых отложений относят применение носителей с пониженной кислотной функцией типа магнийалюминиевой шпинели и модифицирование редкоземельными [11] или дорогостоящими благородными элементами.

Настоящее исследование было сосредоточено на использовании остатков от термохимической регенерации отработанных адсорбентов путем переработки в

гидроксид алюминия для синтеза носителей с пониженной кислотной функцией – магнийалюминиевой шпинели.

Алюмооксидные адсорбенты, использованные для очистки газов (далее ОАА), отходящих с установки каталитического риформинга нефти на Бухарском НПЗ, содержали значительное количество физически адсорбированных углеводородов, преимущественно С₅-С₇, а также продукты хемосорбции – отложения хлористых соединений натрия и алюминия [9]. По результатам исследований на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), химического анализа и регистрации общего количества углерода методом сжигания 1 г образца ОАА в кварцевой трубке элементный состав гранул отработанных адсорбентов был в пределах; (%): О (39-43), Al(35-37), Cl(14-17), Na(7-8), С(0,5-4). Фазовый состав ОАА был представлен в основном γ -Al₂O₃ и Al(OH)₃ в форме гиббсита и/или байерита, а в качестве неорганических примесей выявлены соединения: AlCl₃, AlCl₃·6H₂O, [Al(OH)_{3-x}Cl_y]_n и NaCl. Экзотермические эффекты с максимумами в области 120 и 250°С, а также монотонный подъем кривой DTA при нагреве ОАА выше 500°С, были отнесены к выгоранию органических примесей с выделением тепла и потерей веса (рис.1). Эндотермический эффект в области 320-340°С, как и на свежем адсорбенте, соответствовал дегидратации тригидроксидов алюминия в оксид алюминия, а наличие минимума около 180°С указывало на возгонку хлорида алюминия.

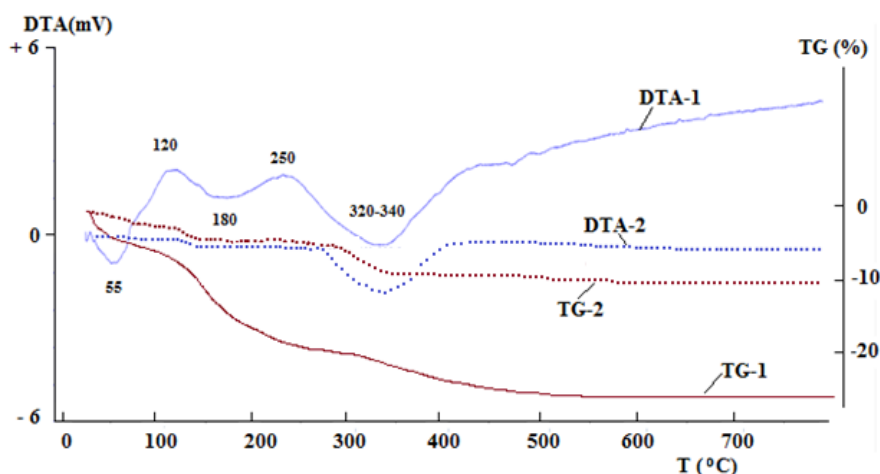


Рис. 1. Типичные термограммы адсорбентов ОАА после эксплуатации в процессе очистки отходящих газов с установки риформинга (1) и высушенного твердого остатка от промывания ОАА.

Первая стадия переработки предусматривала промывание дезактивированных адсорбентов водой [10], при этом происходила десорбция углеводородов бензиновой фракции с плотностью меньше единицы, которые концентрировались в верхнем слое промывных вод. Хлориды алюминия и натрия также переходили в жидкую фазу, поэтому гранулы, включающие большое количество водорастворимых соединений теряли прочность и распадались. Образовавшуюся суспензию отстаивали, отделяли жидкие слои декантацией для дальнейшей утилизации в полезные продукты, после отсева целые гранулы направляли на термохимическую регенерацию, а твердый остаток разрушенных гранул использовали для получения носителя.

Термографический и СЭМ анализы твердого остатка, предварительно высушенного при 120°C, подтвердили практически полное удаление горючих компонентов и примесей неорганической природы.

Мокрый твердый остаток разрушенных гранул ОАА переносили в емкость из нержавеющей стали и добавляли расчетное количество воды и 98 % H₂SO₄. При смешении реагентов выделялось количество тепла, достаточное для протекания реакций растворения тригидроксидов алюминия и оксида. После охлаждения массы был получен твердый плав элементного состава (%): Al (15,2), S (27,1), O (57,2), Na (0,2) и Cl (0,3). Из дифрактограммы на рисунке 1 следовало преимущественное образование кристаллических форм среднего сульфата алюминия с различной степенью гидратации, наряду с небольшим количеством кислой соли. Согласно расчетам, СЭМ анализа фазовый состав сульфатного плава (%): Al₂(SO₄)₃-71.7 %, Al₂(SO₄)₃·18H₂O - 1.95 %, Al₄H₂(SO₄)₇·24H₂O- 2.34% - оксид алюминия остальное. В случае предварительного измельчения твердого остатка разрушенных гранул ОАА мокрым размолотом в шаровой мельнице с добавкой воды и увеличении количества 98 % H₂SO₄ доля нерастворенного оксида алюминия была менее 1 % от массы полученного сульфатного плава.

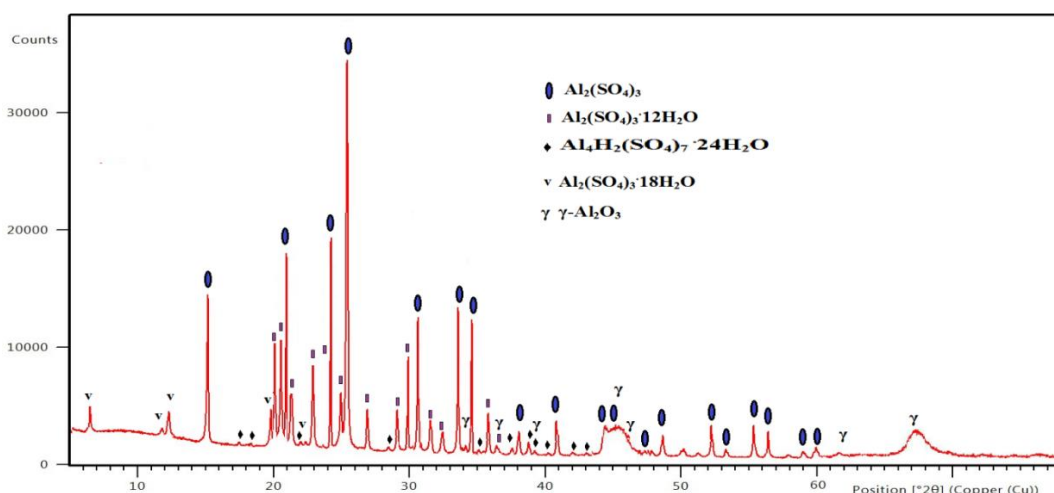


Рис.2. Дифрактограмма сульфатного плава, полученного обработкой суспендированного остатка от промывания ОАА 98% H₂SO₄

Сульфатный плав растворяли в горячей воде, охлаждали и осуществляли осаждение гидроксида алюминия концентрированным раствором аммиака. В зависимости от условий осаждения происходило постепенное последовательное превращение аморфной фазы в мелкие кристаллики псевдобемита, а также крупные кристаллы байерита или гиббсита. Скорость указанных переходов определялась основными параметрами реакционной среды – величиной pH, температурой, продолжительностью осаждения и созревания осадков. Согласно данным рентгенофазового анализа, осаждение гидроксида алюминия одновременным сливанием растворов сульфатного сплава и аммиака в оптимальных условиях эксперимента (pH не более 7.9 в течение получаса, температура 23-27°C) сопровождалось формированием мелких кристалликов псевдобемита и некоторого количества аморфного гидроксида алюминия (образец Н-1 в таблице 1). Превышение pH реакционной смеси, длительности

операций сливания щелочного и кислотного реагентов, также, как и времени созревания осадков приводило к образованию смеси $AlOOH$ и $Al(OH)_3$. При синтезе образца Н-2 при пониженной температуре 16-18°C, когда на стадии созревания осадка наблюдалось периодическое повышение рН до 8.4, наблюдалось укрупнение кристаллов $AlOOH$, наряду с формированием некоторого количества тригидроксида алюминия – байерита. В случае систематического превышения рН реакционной среды выше значения +8.2 и длительности процесса осаждения более 1,5 часа формировались преимущественно крупнокристаллические фазы бемита и байерита – образец Н-3.

Таблица 1. Основные и примесные фазы в составе гидроксидов алюминия (ГОА), полученных по сульфатно-аммиачной технологии

Шифр	Основная фаза	Примесные фазы соединений алюминия	Выход; %	Примеси ; %		
				S	Na	Cl
Н-1	Аморфная, псевдобемит	-	50.2	≥0.1	-	-
Н-2	Бемит	Байерит	53.6	0.1	-	-
Н-3	Бемит, байерит	49.6	≥0.1	-	-	-

С целью получения магнийалюминиевого носителя свежесозревшие образцы гидроксидов алюминия были смешаны с эквимолярным количеством оксида магния в лабораторной шаровой мельнице при варьировании времени перемешивания с добавкой воды для достижения полужидкой консистенции (рис. 3). Затем реакционную смесь перегружали на противни для протекания деструкционно-эпитаксиальных превращений исходных компонентов в гидроксоалюминаты магния при температуре окружающей среды в течение 6 суток.

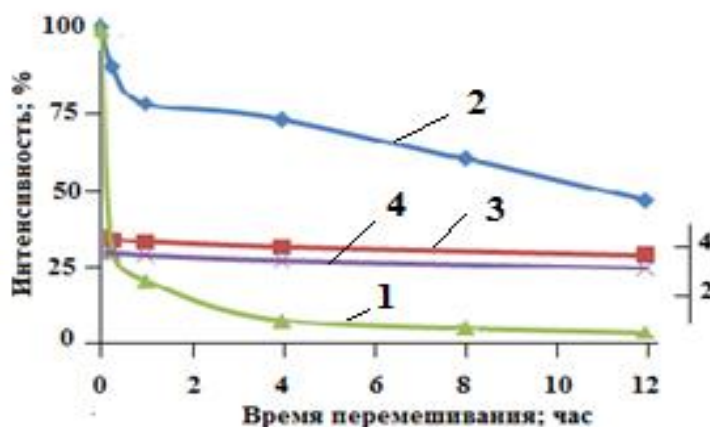


Рис. 3. Влияние времени перемешивания в шаровой мельнице на изменение интенсивности пиков от MgO (кривые 1 и 2) и $Mg_2(OH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$ (кривые 3 и 4) в дифрактограммах систем (Н-1)- $MgO-H_2O$ (кривые 1 и 3) и (Н-3)- $MgO-H_2O$ (кривые 2 и 4).

Из рисунка 3 следовало, что крупнокристаллические гидроксиды алюминия значительно труднее превращались в гидроксоалюминаты магния (образцы Н-2 и Н-3)

и плохо подвергались экструзии для формовки в гранулы, по сравнению с мелкокристаллической модификацией $AlOOH$. Как следствие, после прокаливании при $1200^{\circ}C$ гранулы на основе Н-1 отличались высокой механической прочностью и представляли практически чистую магнийалюминиевую шпинель (рис.4). Гранулы на основе Н-2 и Н-3 не удовлетворяли критерию прочности и содержали около 45% не прореагировавших исходных веществ в виде MgO и $\alpha-Al_2O_3$.

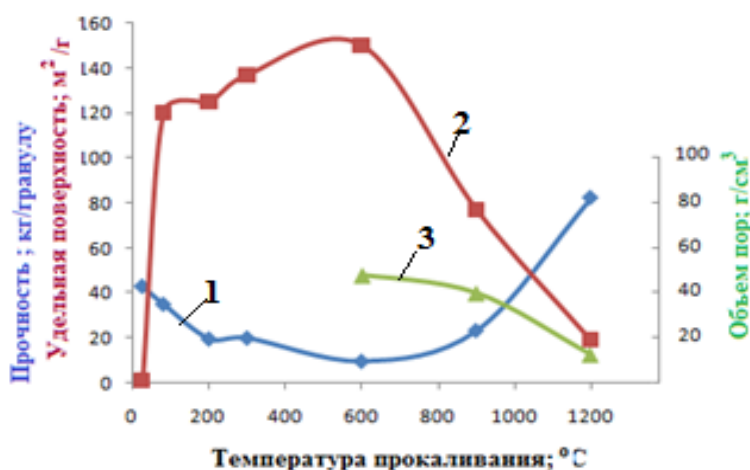


Рис. 4 Влияние температуры прокаливании на физико-химические характеристики гранул (Н-1)- MgO - H_2O

Чтобы оценить возможность применения оптимального образца магний алюминиевой шпинели в качестве носителя катализатора для процессов получения водорода, гранулы, полученные на основе псевдобемита Н-1, были пропитаны совместным раствором нитратов никеля и лантана. Готовый образец катализатора содержал 8,3% NiO и 0,4 % La_2O_3 . Во время лабораторных испытаний после предварительного восстановления в водороде катализатор обеспечил степень превращения метана на уровне 74-77% при температуре $820^{\circ}C$ и скорости потока 30 мл CH_4 /мин.

Выводы.

1. Определены оптимальные условия растворения дезактивированного адсорбента хлорсодержащих соединений в концентрированной серной кислоте.
2. Изучено изменение фазового состава гидроксида алюминия, полученного по сульфатно-аммиачной технологии от условий осаждения.
3. Оптимизированы условия получения магнийалюминиевой шпинели.
4. Показана принципиальная возможность применения отходов отработанного адсорбента в качестве исходного сырья для синтеза катализаторов конверсии метана с получением водорода.

References:



1. Дадаходжаев А.Т. Маматалиев Н.Н. Способы извлечения никеля из отходов производств и его применение. // Universum: Технические науки: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7217>
2. Yuxiao Dai, Rui Zou, Teer Ba, Jie Zhang, Chang-jun Liu. Highly active and coke resistant Ni/CeZrO₂ catalyst prepared by cold plasma decomposition for CO₂ reforming of methane. // Journal of CO₂ Utilization 51 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101647>
3. George Buslaev, Alexander Lavrik, Pavel Tsvetkov. Hybrid system of hydrogen generation by water electrolysis and methane partial oxidation// International Journal of Hydrogen Energy 48(11) DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2023.03.098
4. Canan Acar a, Ibrahim Dincer b, c Review and evaluation of hydrogen production options for better Environment // Journal of Cleaner Production 218 (2019) 835-849 journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.046>
5. Naikoo GA, Arshad F, Hassan IU, Tabook MA, Pedram MZ, Mustaqeem M, Tabassum H, Ahmed W and Rezakazemi M (2021). Thermocatalytic Hydrogen Production Through Decomposition of Methane-A Review. Front. Chem. 9:736801. doi: 10.3389/fchem.2021.73680
6. Yousef A. Al Baqmaa, Ahmed S. Al Fatesh, Ahmed A.Ibrahim, Abdulaziz A. Bagabas, Fahad S. Almubadde, Abdulaziz I. Alromaeh, Jehad K. Abu Dahrieh, Ahmed E. Abasaeed, Anis H. Fakeeha .Effects of MgO on Ni/Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of methane to syngas. // Research on Chemical Intermediates (2023) 49-5015-5028 <https://doi.org/10.1007/s11164-023-05117-0>
7. Pagliano E., Gajdosechova Z., Lopez-Linares F., Mester Z. Conversion of Inorganic Chlorides into Organochlorine Compounds during Crude Oil Distillation: Myth or Reality? // Energy Fuels. – 2021. – V. 35. – P. 894–897.
8. Tang M., Si J., Xia L., Wang J., Li X., Han W., Zhou L., Li X. Thermodynamic evaluation and experimental validation of candidate sulfur acceptors for reactive adsorption desulfurization adsorbent // Fuel. – 2019. – V. 257. – ID. 115968.
9. Yunusov M.P. Analysis of the results of experimental sorbent for chloride compounds removal. / M.P. Yunusov, Kh.A. Nasullaev, Sh.T. Gulomov, N.F.Isaeva, B.D.Mustafaev, B.B. Rakhimjanov, R.G Khodjiev. // Chemical problems. -2020. - No 3(18), - P. 366-375.
10. Ibodullaev S.A. Complex Processing of Adsorbent Used in the Purification of Hydrogen-Containing Gas/ S.A. Ibodullaev, N.F.Isaeva, R.Khodjiev, Ye.Imirzaeva, D.P.Turdieva, Sh.T.Gulomov, Sh.I.Mamatkulov.// Bulletin of chemical Reaction engineering and catalysis. - 2022.- V.17(1), P. 32-45.
11. Anastasios I Tsiotsias, Nikolaos D Charisiou, Victor Sebastian, Safa Gaber, Steven J Hinder, Mark A Baker, Kyriaki Polychronopoulou, Maria A Goula. A comparative study of Ni catalysts supported on Al₂O₃, MgO–CaO–Al₂O₃ and La₂O₃–Al₂O₃ for the dry reforming of ethane// Journal International journal of hydrogen energy (2022) Volume 47 Issue 8 Pages 5337-5353. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2021.11.194.