УДК 546.77:66.061.34:54.06

Р. Г. Романова, Р. В. Ермолаев, А. А. Ламберов,
Х. Х. Гильманов, Р. Р. Гильмуллин

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕКУПЕРАЦИИ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ В ИЗОПРЕН

Ключевые слова: отработанные железокалиевые катализаторы дегидрирования изоамиленов в изопрен, рекуперация, извлечение молибдена, физико-химические свойства соединений молибдена.

Изучены физико-химические свойства соединений молибдена, полученных из отработанных железокалиевых катализаторов дегидрирования изоамиленов в изопрен. Показано, что железокалиевые катализаторы, полученные с использованием рекуперированного молибдена, не уступают по своим каталитическим характеристикам катализаторам, приготовленным с использованием химически чистых реактивов.

Keywords: spent iron potassium catalysts of the dehydrogenation of isoamylenes into isoprene, recuperation, molybdenum recovery, physicochemical properties of molybdenum compounds.

We studied physicochemical properties of molybdenum compounds derived from spent iron potassium catalysts of the dehydrogenation of isoamylenes into isoprene. It is shown that iron potassium catalysts prepared using the recovered molybdenum are equal in their catalytic performance to the catalysts prepared using chemically pure reagents.

Вопросы рекуперации отработанных катализаторов сложного состава в настоящее время очень актуальны как в связи с экологическими проблемами, возникающими при утилизации катализаторов, так и в связи с развитием ресурсосберегающих и безотходных технологий. Железокалиевые катализаторы, представляющие собой сложный состав на основе оксидов железа (II и/или III) с различными добавками активаторов или промоторов, в частности, соединений молибдена и церия, используются на стадии дегидрирования изоамиленов в процессе получения изопрена из изопентана по двухстадийной схеме, а также в процессе дегидрирования этилбензола в стирол [1-5]. Объемы отработанных катализаторов указанных процессов на ОАО «Нижнекамскнефтехим» составляют 300 – 360 т в год. Учитывая, что в рассматриваемых системах содержание молибдена составляет до 3 %, можно подсчитать, что на долю оксида молибдена приходится 15-20 % себестоимости катализатора, что делает рекуперацию отработанных катализаторов экономически целесообразной.

Целью данной работы было изучение возможности извлечения молибдена из отработанного катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен и дальнейшего возвращения его в качестве исходного сырья в процесс приготовления катализаторов.

Экспериментальная часть

В работе был использован отработанный железокалиевый катализатор, проработавший на установке дегидрирования изоамиленов в изопрен в ОАО «Нижнекамскнефтехим» до необратимой потери своей каталитической активности.

Элементный состав исследуемых образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Hitachi Z-6100 в соответствии с ГОСТ 2082.9-81 и ГОСТ 23862.6-79. При определении концентрации элементов (K, Ca, Mg, Fe, Mo) использовали метод градуировочного графика, для приготовления стандартных растворов использовали соединения соответствующих элементов: $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, Fe_2O_3, $CaCO_3$, $MgSO_4$, KCl марки «х.ч.», которые растворяли в водных растворах кислот по методике, описанной в [6].

Фазовый анализ проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре XRD 7000S с независимым вращением образца и счетчика с использованием длинноволнового излучения CuK_α. На дифрагирующем пучке использовали графитовый монохроматор. Диапазон записи углов 2θ составлял от 5 до 95° с шагом 0.5° Режим записи дифрактограмм – 30 кВ, 15 мА. Время экспозиции 3 сек. Идентификация фаз по межплоскостному расстоянию проводилась сравнением с использованием картотеки ASTM по базам данных [7-8].

Рентгенофлуоресцентный анализ твердых образцов проводили на универсальном рентгеновском спектрометре «СУР-02 Реном ФВ» по ГОСТ 28033-89 и методическим рекомендациям, описанным в [9]. Источником излучения являлась рентгеновская трубка с Rh-анодом, максимальное напряжение 50 kV. Предел допускаемой аппаратурной погрешности составлял ± 1,5 %.

Степень извлечения молибдена определяли как процентное отношение массы молибдена в катализаторе, взятом для экстракции, к массе молибдена, найденной в экстракте.

Испытания на активность и селективность в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен проводили в соответствии с ТУ 2173-163-05766801-2011 в лабораторном реакторе проточного типа (объем загрузки катализатора 40 $см^3$) при

атмосферном давлении в диапазоне температур от 600 до 615 °С, при объемной скорости подачи изоамиленов 1 $ч^{-1}$, разбавлении сырья паром, в мольном соотношении $C_5H_{10} : H_2O = 1 : 20$. Состав контактного газа и изоамиленовой фракции анализировали хроматографическим методом на двух газожидкостных хроматографах с детектором по теплопроводности. Содержание изоамиленов и изопрена в неразбавленной фракции находилось в пределах 81-85 и 1,4-1,9%, соответственно.

Состав легких газов (H_2, O_2, N_2, CH_4 и CO) определяли на колонке, заполненной молекулярными ситами NaX, а состав углеводородной смеси и CO_2 – на колонке с сорбентом 30 % ТЭГНМ на диатомите (фракции 0.16 – 0.25 мм).

Оценку точности измерений состава продуктов реакции дегидрирования проводили, используя методы математической статистики. Рассчитывали среднее арифметическое значение из пяти результатов измерений по каждому компоненту и среднее квадратичное отклонение отдельного измерения, доверительный интервал. Относительная погрешность измерения составляла ± 2 %.

Общее время испытания составляло 72 часа, отбор пробы осуществляли каждые 3 часа. Конечным результатом, характеризующим каталитические показатели, считался усредненный результат последних анализов катализата, отобранного при температуре испытаний 600 ^{0}C. Показатели активности – выход изопрена на пропущенные и разложенные изоамилены рассчитывали на основе данных хроматографического анализа исходных изоамиленов и контактного газа.

Выход изопрена на пропущенные изоамилены рассчитывали по формуле:

$$ВП = \frac{C_{изопр.к.г}}{\sum (C_{изоам} + C_{изопр.})_{сырья}} \cdot 100$$

где $C_{изопр.к.г}$ - массовая доля изопрена в контактном газе, % мас.; $C_{изоам. сырья}$ – массовая доля изоамиленов в сырье, % мас.; $C_{изопр.сырья}$ – массовая доля изопрена в сырье, % мас.

Выход изопрена на разложенные изоамилены рассчитывали по формуле:

$$ВР = \frac{C_{изопрк.г}}{\sum (C_{изоам} + C_{изопр})_{сырья} - C_{изоамк.г.}} \cdot 100$$

где $C_{изопр.к.г}$ - массовая доля изопрена в контактном газе, % мас.; $C_{изоам. сырья}$ – массовая доля изоамиленов в сырье, % мас.; $C_{изопр.сырья}$ – массовая доля изопрена в сырье, % мас.; $C_{изоам.к.г}$ - массовая доля изоамиленов в контактном газе, % мас.

Полученные результаты

В соответствии с поставленной целью были проведены экспериментальные исследования процесса извлечения молибдена из отработанного катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен, в результате которых выбраны оптимальные условия подготовки образцов, режимы экстракции, а также состав реагентов для извлечения соединений молибдена. Для оценки валидности разработанного метода была проведена серия опытов по извлечению молибдена из образца отработанного катализатора в условиях оптимального режима. При этом содержание молибдена в образцах, определенное атомно-абсорбционным методом, составляло 3,29% масс.. В результате экспериментов были получены молибденсодержащие продукты, представляющие собой прозрачные, слегка желтоватые растворы с плотностью 1,03 - 1,05 г/$см^3$. Результаты определения состава молибденсодержащих продуктов атомно-абсорбционным методом представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики молибден-содержащих растворов

Шифр образца	Характеристики продукта		
	ρ, г/$см^3$	С(Мо), г/л	С(К), г/л
П-1	1,05	6,39	20,98
П-2	1,03	6,19	19,70
П-3	1,03	6,19	16,65
П-4	1,04	6,35	20,86
П-5	1,04	6,30	20,40

Полученные растворы можно использовать в качестве сырья при получении катализаторов дегидрирования изоамиленов в изопрен. В связи с тем, что в процессе синтеза используются водные растворы парамолибдата аммония, а также в состав катализатора входит калий, дальнейшее концентрирование раствора и разделение элементов мы сочли нецелесообразным.

Для последующего изучения чистоты продукта, молибденсодержащие растворы были выпарены на водяной бане до влажных солей с последующей просушкой в сушильном шкафу при температуре 90 ^{0}C до постоянной массы. Полученные порошки были проанализированы методами рентгенофлуоресцентного анализа и дифрактометрии.

Проведенный рентгенофлуоресцентный анализ показал, что образцы высушенного молибденсодержащего продукта содержали в своем составе только молибден и калий, что свидетельствует об избирательности процесса, а также о чистоте получаемого продукта.

На рис. 1 представлена дифрактограмма высушенного продукта, анализ которой в совокупности с кристаллографическим базами данных [7,8] показал, что наличие дифрактометрических пиков с межплоскостными расстояниями 3,176, 3,014, 2,268 Å свидетельствует о присутствии кристаллического молибдата калия K_2MoO_4, пики 6,972, 3,868, 3,467 Å указывают на наличие фазы $MoO_3 \cdot 2H_2O$, образующейся, видимо при концентрировании раствора. Кроме того, в исследуемых образцах был идентифицирован карбонат калия K_2CO_3 (межплоскостные расстояния 2,789, 2,752, 2,336 Å).

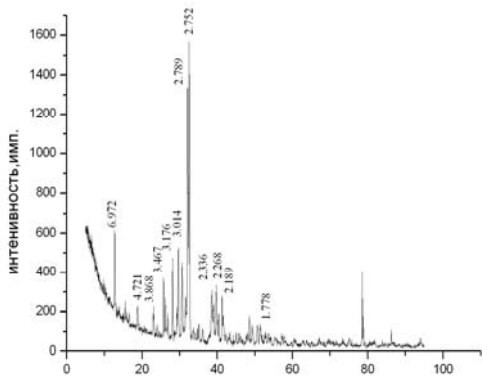

Рис. 1 - Рентгенограмма порошка после упаривания молибденсодержащего раствора (с указанием межплоскостных расстояний в Å)

С целью определения количественных характеристик технологического процесса извлечения молибдена из отработанных катализаторов, методом рентгеновской флуоресценции был определен состав катализатора до и после извлечения молибдена, и рассчитана степень извлечения молибдена и калия. Согласно данным анализов, в исходном отработанном катализаторе содержание молибдена и калия в пересчете на оксиды составило, соответственно 3,29 и 3,60 % масс.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, степень извлечения молибдена во всех опытах варьируется в диапазоне 95,40÷96,30 %, что говорит о селективности процесса и хорошей воспроизводимости результатов.

Таблица 2 – Степень извлечения молибдена и состав образцов отработанных катализаторов после извлечения молибдена

Шифр образца	Содержание, % мас.		Степень извлечения, %	
	MoO_3	K_2O	Mo	K
К-1	0,16	0,53	95,4	85,3
К-2	0,15	0,75	95,7	79,2
К-3	0,14	0,75	96,0	79,2
К-4	0,13	0,53	96,2	85,3
К-5	0,13	0,32	96,3	91,1

Извлечение калия менее селективно и составляет от 79 до 95%, что связано, вероятно, с различной степенью связывания ионов калия в полиферритной структуре катализатора [5]. В рассматриваемом случае извлечение калия не являлось целью исследования, результаты анализа показывают, что калий также извлекается из образца.

Для определения возможности использования полученного молибденсодержащего раствора на каталитические свойства в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен, были синтезированы образцы катализаторов марок ЖКД в соответствии с ТУ 2173-163-05766801-2011. Образцы К-1÷К-4 были приготовлены с использованием рекуперированного молибденсодержащего раствора с учетом содержания калия в нем. Для сопоставления результатов испытаний по тем же рецептурам, но с использованием соли $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ марки «х.ч.», были приготовлены образцы К-5÷К-8.

Усредненные результаты проведения испытаний исследуемых катализаторов в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен при температуре 600 ^{0}C представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Показатели каталитической активности образцов, приготовленных с использованием различных исходных компонентов (температура испытаний 600 ^{0}C)

Шифр	Компонент катализатора	Каталитические показатели, %	
		ВП	ВР
К-1	Молибденсодержащий продукт	51,2	91,2
К-2	Молибденсодержащий продукт	50,7	92,5
К-3	Молибденсодержащий продукт	51,0	91,0
К-4	Молибденсодержащий продукт	50,8	92,4
К-5	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ марки «х.ч.»	50,0	90,1
К-6	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ марки «х.ч.»	51,0	90,5
К-7	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ марки «х.ч.»	50,6	91,1
К-8	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ марки «х.ч.»	50,1	91,3

Из полученных экспериментальных данных видно, что наработанные катализаторы, в которых использовался раствор рекуперации (образцы К-1 – К-4) при каталитических испытаниях показывают аналогичные результаты, что и катализаторы, полученные с использованием соли молибдена реактивной чистоты (образцы К-5 – К-6). Наработанные образцы катализаторов ЖКД с использованием рекуперированного молибдена по своим каталитическим соответствует требованиям катализаторов дегидрирования изоамиленов в изопрен ТУ 2173-163-05766801-2011.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что разработанный метод извлечения молибдена из отработанного катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен является валидным и позволяет селективно извлечь из катализатора не менее 95 % молибдена.

Установлено, что катализаторы, полученные с использованием рекуперированного молибденсодержащего продукта, проявляют высокую каталитическую активность и селективность в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен, что позволяет сделать вывод о возможности повторного использования компонентов отработанного катализатора в технологическом процессе его получения.

Работа выполнена при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 13.G25.31.0081

Литература

[1] А.А. Ламберов, Гильманов Х.Х., Е.В.Дементьева, Е.В.Шатохина, Д.К.Нургалиев, П.Г.Ясонов, *Катализ в промышленности*, № 2, с. 42-49 (2008).

[2] Гильманов Х.Х., А.А. Ламберов, Е.В.Шатохина, Е.В.Дементьева, Журнал прикладной химии, Т. 81. № 2. С. 223-228 (2008)

[3] А.А. Ламберов, Х.Х.Гильманов, Е.В.Шатохина, Е.В.Дементьева, Р.Р.Гильмуллин, Д.Н.Герасимов, *Катализ в промышленности*, № 1, с. 20-28 (2008).

[4] А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухаммедов, С.Р.Егорова,А.А. Ламберов, О.Н.Нестеров, *Вестник Казанского технологического университета*, № 4, с. 62-71 (2009).

[5] А.А. Ламберов, Х.Х.Гильманов, Е.В.Шатохина, Е.В.Дементьева, А.В.Иванова, А.М. Губайдуллина Неорганические материалы, Т. 44. № 1. С. 95-101 (2008).

[6] А.А. Пупышев. *Пламенный и электротермический атомно-абсорбционный анализ с использованием спектрометра AAnalyst 800,* ГОУВПО УГТУ-УПИ, 2008, 101 с.

[7] Кристаллографическая база данных WWW-Минкрист [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus , свободный.

[8] Crystallography Open Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/http://sdpd.univ-lemans.fr/cod , свободный

[9] А.А. Комиссаренков, С.Б. Андреев *Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работ*ам. ГОУВПО СПб ГТУ РП, 2008, 36 с.

© Р. Г. Романова – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, romanova_rg@mail.ru; **Р. Р. Ермолаев –** инженер каф. физической химии Казанского Федерального Университета; **А. А. Ламберов –** д-р техн. наук, проф. каф. физической химии Казанского Федерального Университета; **Х. Х. Гильманов** – д-р техн. наук, гл. инженер ОАО «Нижнекамскнефтехим»; **Р. Р. Гильмуллин** – канд. хим. наук, нач. лаб. дегидрирования углеводородов ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Все статьи номера поступили в редакцию журнала в период с 1.08.12. по 15.08.12.