

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: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{CuK}\alpha$. 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 кВ. Предел допускаемой аппаратурной погрешности составлял $\pm 1,5 \%$. 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 см³) 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 C₅H₁₀ : H₂O = 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 (H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO) определяли на колонке, заполненной молекулярными ситами NaX, а состав углеводородной смеси и CO₂ – 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 °С. 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: где С_{изопр.к.г} - массовая доля изопрена в контактном газе, % мас.; С_{изоам. сырья} – массовая доля изоамиленов в сырье, % мас.; С_{изопр.сырья} – массовая доля изопрена в сырье, % мас. Выход изопрена на разложенные изоамилены рассчитывали по формуле: где С_{изопр.к.г} - массовая доля изопрена в контактном газе, % мас.; С_{изоам. сырья} – массовая доля изоамиленов в сырье, % мас.; С_{изопр.сырья} – массовая доля изопрена в сырье, % мас.; С_{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/см³. 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	C(Mo), г/л	C(K), 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 °С 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 кристаллографическими 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 K₂MoO₄, пики 6,972, 3,868, 3,467 Å указывают на наличие фазы MoO₃•2H₂O, образующейся, видимо при концентрировании раствора. Кроме того, в исследуемых образцах был идентифицирован карбонат калия K₂CO₃ (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
 Мо К 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 рекуперируемого молибденсодержащего раствора с учетом
 содержания калия в нем. Для сопоставления результатов испытаний по тем же
 рецептурам, но с использованием соли $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 °С представлены в таблице 3. Таблица 3 - Показатели
 каталитической активности образцов, приготовленных с использованием
 различных исходных компонентов (температура испытаний 600 °С) 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 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» 50,0 90,1 К-6
 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» 51,0 90,5 К-7 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.»
 50,6 91,1 К-8 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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). Нарботанные образцы катализаторов ЖКД с использованием
 рекуперируемого 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
 рекуперируемого 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.