УДК 546.655:546.05.34:54.06

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

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ОКСАЛАТА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ В ИЗОПРЕН

Ключевые слова: отработанные железокалиевые катализаторы дегидрирования изоамиленов в изопрен, извлечение церия, химический состав, гранулометриеский состав, физико-химические свойства оксалата церия.

В работе представлены результаты исследования церийсодержащего продукта, полученного из отработанного железооксидного катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен. С использованием методов дифферециально-сканирующей калориметрии, термогравиметрии, ренгенофлуоресцентного анализа установлен состав исследуемого соединения.

Keywords: spent iron potassium catalysts of the dehydrogenation of isoamylenes into isoprene, cerium recovery, chemical composition, particle size, physicochemical properties of cerium oxalate.

This work represents the results of research of cerium-containing materials derived from spent iron oxide catalyst for the dehydrogenation of isoamylenes into isoprene. With the use of differential scanning calorimetry, thermogravimetry, x-ray fluorescence analysis the composition of the compound was determined.

Извлечение и вторичное использование компонентов отработанных катализаторов является приоритетным направлением в химической промышленности в связи с развитием ресурсосберегающих и безотходных технологий. Вопросы утилизации и рекуперации катализаторов дегидрирования непредельных и ароматических углеводородов особенно актуальны в связи с тем, что объемы отработанных катализаторов ежегодно возрастают и в настоящее время только на ОАО «Нижнекамскнефтехим» количество их достигает 340 - 360 т в год.

Железокалиевые катализаторы используются в многотоннажном процессе получения изопрена путем дегидрирования изоамиленов по двухстадийной схеме [1-5]. В состав катализаторов, помимо оксидов железа входят в качестве активаторов и промоторов такие ценные компоненты, как молибден и церий. Ранее нами была показана возможность рекуперации молибдена из отработанного катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен [6]. Следует отметить, что самыми дорогостоящими компонентами в составе железокалиевого катализатора являются соединения церия, содержание которых в пересчете на CeO_2 достигает до 15% масс. и составляет около 70 % себестоимости катализатора, что делает извлечение соединений церия из отработанных катализаторов экономически выгодным. В лабораторных условиях нами была отработана технология извлечения церия из катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен. Целью настоящей работы являлось установление химического состава и исследование свойств полученного из отработанного катализатора церий-содержащего продукта.

Экспериментальная часть

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

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов проводили в соответствии с [7] по ГОСТ 28033-89 на рентгеновском спектрометре «СУР-02 Реном ФВ» фирмы ЗАО НТЦ «Экспертцентр». Источником излучения являлась рентгеновская трубка с Rh-анодом, максимальное напряжение 50 kV. Предел допускаемой аппаратурной погрешности составлял ± 1,5 %.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на синхронном термоанализаторе STA-409 PC Luxx (фирма «Netzsch», Германия) при непрерывном нагреве образцов на воздухе от 25 до 1100 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Съемки термического анализа с инфракрасной спектроскопией газов проводили на базе STA-449 и ИК-Фурье спектрометра TENSOR™-27 Bruker Optics, позволяющих синхронизировать исследования, происходящие одновременно в твердой и газовой фазах, в соответствии с ASTM E2105-00(2010). Летучие компоненты, выделяющиеся во время программного нагревания, регистрировали при соответствующем изменении массы до 0,01 % массы пробы.

Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного микроанализатора частиц Mastersizer-2000 (фирма «Malvern», Великобритания). Технология, применяемая в лазерном определителе частиц, основана на принципе анализа дифракционной картины и позволяет определять распределение размеров частиц от 0,02 до 2000 мкм.

Насыпную плотность определяли в соответствии с ГОСТ 16190-70. За результат испытания принимали среднее значение из двух параллельных измерений, расхождение между которыми не превышало 0,100 г/см^3. Суммарная погрешность результата измерения составляла 0,06 г/см^3 при доверительной вероятности, равной 0,95.

Потерю массы при прокаливании (п.п.п.) определяли в соответствии с ГОСТ 26318.14-84.

Полученные результаты

Полученные в результате извлечения из отработанного катализатора церий-содержащие продукты были высушены при температуре 90 ^{0}C до постоянной массы, после чего определены насыпная плотность и потери при прокаливании. Продукты извлечения, предположительно оксалат церия, представляют собой легкие мелкодисперсные порошки белого цвета. Характеристики церий-содержащих продуктов, полученных по разработанной технологии, представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики церий-содержащих растворов

Шифр образца	Насыпная плотность, г/см^3	п.п.п., % масс	Содержание CeO_2, % масс.
Э-1	0,745	53,00	14,32
Э-2	0,748	53,12	14,37
Э-3	0,749	53,05	14,44
Э-4	0,747	53,09	14,37
Э-5	0,760	53,55	14,50

На рисунке 1 приведено характерное для полученных порошков распределение частиц по размерам, из которого видно, что гранулометрический диапазон распределения частиц лежит в интервале от 1 мкм до 70 мкм. Следует также отметить очень узкий диапазон распределения - 95 % всех частиц имеет размеры в интервале от 1 до 15 мкм. Однородность распределения частиц в данном случае чрезвычайно важна, так как дисперсность влияет на формирование каталитической фазы при получении катализаторов дегидрирования [8].

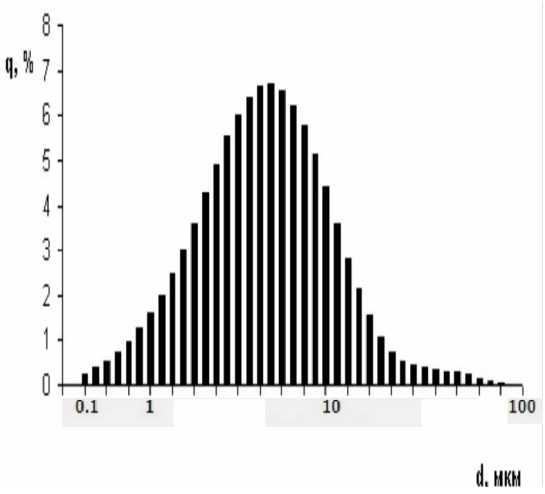

Рис. 1 – Кривая распределения частиц по размерам церийсодержащего продукта

Для изучения чистоты просушенные продукты были прокалены в муфельной печи при 850 ^{0}C и проанализированы методом рентгенофлуоресцентного анализа. Согласно данным, представленным в таблице 2, образцы после прокаливания содержали в своем составе диоксида церия 98,50÷98,83 %, оксида железа III 0,65÷0,99 % и оксида кальция 0,48÷0,64%, что свидетельствует о достаточно высокой чистоте получаемого продукта и сходимости опытов по извлечению.

Таблица 2 – Результаты определения химического состава церий-содержащих продуктов

Шифр образца	Химический состав, % масс.		
	Fe_2O_3	CeO_2	CaO
Э-1	0,65	98,83	0,52
Э-2	0,97	98,52	0,51
Э-3	0,99	98,53	0,48
Э-4	0,90	98,60	0,50
Э-5	0,86	98,50	0,64

С целью определения состава и термических свойств церий-содержащий продукт, высушенный при температуре 90 ^{0}C до постоянной массы, был исследован методами ДСК и ДТА в атмосфере аргона. Полученные термоаналитические зависимости и анализ температурных эффектов представлены на рис. 2 и в табл. 3.

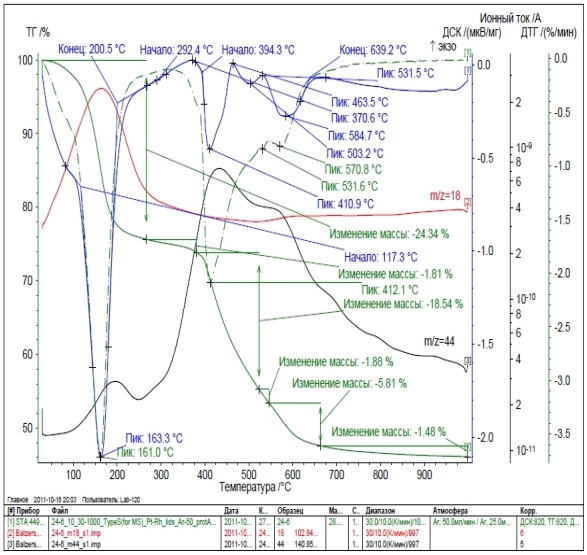

Рис. 2 - Термоаналитические кривые нагревания церийсодержащего продукта

Из рисунка видно, что температурно-программированный нагрев сопровождается появлением на кривой ДТА четырех эндотермических эффектов, обусловленных термодесорбцией физически и химически связанной воды, выделением углекислого газа и полным разложением продукта до оксида в интервалах температур 117÷200, 370÷394,3, 394,3÷531,5 и 531,5÷639,2 ºС с общей потерей массы 53,86 масс %. В инертной атмосфере разложение оксалата церия протекает по схеме: дегидратация до 405 ^{0}C и разложение до оксида до температуры 800 ^{0}C, тогда как в присутствии кислорода CeO_2 образуется уже при 300-400 ^{0}C [8-9] .

Таблица 3 – Результаты анализа данных ДТА церийсодержащего продукта

Температурные интервалы ^{0}C	Потеря массы в интервале температур, Δm, % масс.			
	фактическая		расчетная	
	%	ммоль	%	ммоль
117÷200	24,34	1,35	24,84	1,36
370÷394,3	29,52	0,64	28,15	0,67
394,3÷531,5				
531,5÷639,2				

Первый сложный эффект с эндоминимумом при 161 ºС характеризует удаление физически адсорбированной (до 100 ^{0}C) и химически связанной воды (117÷200 ^{0}C). В связи с тем, что осадок был предварительно высушен при 90 ºС до постоянной массы, можно предположить, что физически адсорбированная вода практически полностью удалена. Поэтому убыль массы в этом интервале температур можно отнести за счет удаления гидратной воды. На данном этапе образец теряет 24,34 масс %, что соответствует 1,35 ммоль H_2O на 100 мг осадка. Исходя из предположения, что церийсодержащий продукт представляет собой десятиводный оксалат церия, на основании данных термического анализа, был рассчитан фактический состав продукта. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, в прокаленном осадке содержится 98,83% масс. диоксида церия, следовательно, в 100 мг осадка будет содержаться 98,83 мг соли церия, или 0,136 ммоль $Ce_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_20$. Таким образом, соотношение между количеством соли церия и количеством удаленной воды составляет 0,136:1,35 =1:10 моль /моль, это доказывает, что состав соли представляет собой десятиводный оксалат церия. Следующие эндоэффекты с минимумами при 410, 503, 584 ºС обуславливают разложение оксалата церия до оксида церия с выделением углекислого газа, на данном этапе образец теряет 29,52 масс %, или 0,67 ммоль CO_2. После разложения остается диоксид церия, масса которого соответствует 47,48 % масс., или 0,26 ммоль CeO_2 на 100 мг осадка. Таким образом, из 1 моля $Ce_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_20$ при термическом разложении образуется 1,9 или ≈ 2 моля диоксида церия.

Как видно из данных, представленных на рисунке 2 и в таблице 3, термическое поведение в инертной атмосфере продукта, полученного из отработанного катализатора дегидрирования ЖКД, не противоречит литературным данным [8-9] и соответствует составу десятиводного оксалата церия (III).

Таким образом, с использованием методов термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофлуоресцентного анализа доказано, что полученный в результате осаждения продукт представляет собой десятиводный оксалат церия, содержащий не менее 98% масс. основного вещества. Полученный оксалат церия можно использовать как самостоятельный товарный продукт и как исходный компонент при приготовлении катализаторов ЖКД, поскольку примеси, содержащиеся в нем, не являются каталитическими ядами процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен.

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

Литература

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

[2] 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)

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

[4] 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).

[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] Р.Г.Романова, Р.В.Егоров, А.А.Ламберов, Р.Р.Гильмуллин, Х.Х.Гильманов. Вестник Казанского технологического университета, Т.15, № 16, с. 316-319 (2012)

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

[8] Е.В.Дементьева. Дис. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический ун-т, Казань, 2008. 175 с.

[9] Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я. Пушкина и др. *Химия редких элементов*. Мир, Москва,1984, 235 с.

© Р. Г. Романова – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, romanova_rg@mail.ru; **Р. Р. Ермолаев –** инж. 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».